MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND VERWANDTE THEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

VII. BAND.

JAHRGANG 1886.

WIEN.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.
1887.

608.653-B.Neu-Per
7
1886

ÖSTERR. NATIONAL BIBLIOTHEK
WIEN

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Eder, J. M., Photometrische Versuche über die sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen. Notizen zur orthochromatischen Photographie (Mit 1 Holzschnitt.) 1

Lippmann, E. und **Fleissner, F.**, Über eine Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mittelst Kupferoxyd-Asbest. (Mit 2 Holzschnitten.) 9

Fossek, W., Über Oxyphosphinsäuren. (II. Abhandlung.) 20

Goldschmiedt, G., Über die Einwirkung von Natrium auf einige Bromsubstitutionsproducte des Benzols 40

Hönig, M. und **Zatzek, E.**, Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron 48

Lieben, Ad. und **Zeisel, S.**, Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate. IV. Abhandlung. Tiglinaldehyd und seine Derivate 53

Loebisch, W. F. und **Schoop, P.**, Untersuchungen über Strychnin. II. Abhandlung. Über Xanthostrychnol und Strychnol 75

Lippmann, E. und **Fleissner, F.**, Einwirkung von Cyankalium auf Dinitroanilin 95

Mandl, A., Über das Cyanhydrin des Nitrosodipropylanilins. (Mit 2 Holzschnitten.) 99

Horbaczewski, J. und **Kanèra, F.**, Über den Einfluss von Glycerin, Zucker und Fett auf die Ausscheidung der Harnsäure beim Menschen 105

Linnemann, Ed., Austrium, ein neues metallisches Element . . . 121

Janovsky, J. V., Über Nitroazokörper und Bromsubstitutionsproducte des Azobenzols. (Mit 3 Holzschnitten.) 124

Skraup, Zd. H. und **Brunner, Ph.**, Constitution einiger Chinolinderivate (Mit 1 Tabelle.) 139

Andreasch, R., Über die Chloressigsulfonsäure und einige andere halogensubstituirte Sulfonsäuren. (Mit 1 Holzschnitt.) 158

Stingel, J. und **Morawski, Th.**, Zur Kenntniss der Sojabohne . . . 176

v. Perger, H., Über die Einwirkung von Acetessigäther und Acetondicarbonsäuren-Ester auf Hydrazoverbindungen 191

Molisch, H., Zwei neue Zuckerreactionen 198

Seite

Skraup, Zd. H., Farbenreaction zur Beurtheilung der Constitution von Carbonsäuren der Pyridin-, Chinolin- und verwandter Reihen 210

Bauer, A. und **Hazura, K.,** Untersuchungen über die Hanfölsäure . . 216

Mauthner, J. und **Suida, W.,** Zur Gewinnung von Indol aus Derivaten des Orthotoluidins 230

Niemiłowicz, L., Zur Kenntniss einiger cholinartiger Verbindungen. (Mit 1 Holzschnitte.) 241

Miczyński, Z. N., Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Säuren und Salze der Oxalsäurereihe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. (Mit 1 Tafel.) 255

Moser, James, Elektrische und thermische Eigenschaften von Salzlösungen 273

Weidel, H. und **Strache, H.,** Zur Constitution des α-Dichinolins . . 280

— und **Gläser, M.,** Zur Kenntniss einiger Dichinolylverbindungen 308

Eder, J. M., Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum. (Mit 2 Holzschnitten.) 331

Jellinek, G., Zur Kenntniss des Claus'schen Dichinolins. 351

Zeisel, S., Über die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd . . . 359

Olszewski, K., Erstarrung des Fluorwasserstoffs und des Phosphorwasserstoffs, Verflüssigung und Erstarrung des Antimonwasserstoffs 371

v. Bandrowski, E., Über die Oxydation des Diphenylamins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 375

v. Wroblewski, S., Über die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen. (Mit 1 Tafel.) 383

Zeisel, S., Zum quantitativen Nachweise von Methoxyl 406

Kachler, J., Über Mannit im Cambialsafte der Fichte 410

Vortmann, G., Eine neue Reaction zur Nachweisung geringer Mengen Blausäure 416

— Über die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange der qualitativen chemischen Analyse 418

Eder, J. M., Über einige geeignete praktische Methoden zur Photographie des Spectrums in seinen verschiedenen Bezirken mit sensibilisirten Bromsilberplatten. (Mit 2 Tafeln.) 429

Hönig, M. und **Schubert, St.,** Zur Kenntniss der Kohlenhydrate. (I. Abhandlung.) (Mit 1 Tafel.) 455

Goldschmiedt, G., Untersuchungen über Papaverin. (IV. Abhandlung.) 485

Jahoda, R., Über einige neue Salze des Papaverins. (Mit 1 Holzschnitt.) 506

Skraup, Zd. H., Zur Constitution des Cinchonins. (Vorläufige Mittheilung.) 517

— und **Brunner, Ph.,** Notiz über die *m*-Chinolinbenzcarbonsäure. 519

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Eder, J. M., Photometrische Versuche über die sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen. Notizen zur orthochromatischen Photographie (Mit 1 Holzschnitt.) 1

Lippmann, E. und **Fleissner, F.**, Über eine Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mittelst Kupferoxyd-Asbest. (Mit 2 Holzschnitten.) 9

Fossek, W., Über Oxyphosphinsäuren. (II. Abhandlung.) 20

Goldschmiedt, G., Über die Einwirkung von Natrium auf einige Bromsubstitutionsproducte des Benzols 40

Hönig, M. und **Zatzek, E.**, Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron 48

Lieben, Ad. und **Zeisel, S.**, Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate. IV. Abhandlung. Tiglinaldehyd und seine Derivate 53

Loebisch, W. F. und **Schoop, P.**, Untersuchungen über Strychnin. II. Abhandlung. Über Xanthostrychnol und Strychnol 75

Lippmann, E. und **Fleissner, F.**, Einwirkung von Cyankalium auf Dinitroanilin 95

Mandl, A., Über das Cyanhydrin des Nitrosodipropylanilins. (Mit 2 Holzschnitten.) 99

Horbaczewski, J. und **Kanèra, F.**, Über den Einfluss von Glycerin, Zucker und Fett auf die Ausscheidung der Harnsäure beim Menschen 105

Linnemann, Ed., Austrium, ein neues metallisches Element . . . 121

Janovsky, J. V., Über Nitroazokörper und Bromsubstitutionsproducte des Azobenzols. (Mit 3 Holzschnitten.) 124

Skraup, Zd. H. und **Brunner, Ph.**, Constitution einiger Chinolinderivate (Mit 1 Tabelle.) 139

Andreasch, R., Über die Chloressigsulfonsäure und einige andere halogensubstituirte Sulfonsäuren. (Mit 1 Holzschnitt.) 158

Stingel, J. und **Morawski, Th.**, Zur Kenntniss der Sojabohne . . . 176

v. Perger, H., Über die Einwirkung von Acetessigäther und Acetondicarbonsäuren-Ester auf Hydrazoverbindungen 191

Molisch, H., Zwei neue Zuckerreactionen 198

Seite

Skraup, Zd. H., Farbenreaction zur Beurtheilung der Constitution von Carbonsäuren der Pyridin-, Chinolin- und verwandter Reihen 210

Bauer, A. und **Hazura, K.,** Untersuchungen über die Hanfölsäure . . 216

Mauthner, J. und **Suida, W.,** Zur Gewinnung von Indol aus Derivaten des Orthotoluidins 230

Niemiłowicz, L., Zur Kenntniss einiger cholinartiger Verbindungen. (Mit 1 Holzschnitte.) 241

Miczyński, Z. N., Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Säuren und Salze der Oxalsäurereihe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. (Mit 1 Tafel.) 255

Moser, James, Elektrische und thermische Eigenschaften von Salzlösungen 273

Weidel, H. und **Strache, H.,** Zur Constitution des α-Dichinolins . . 280

— und **Gläser, M.,** Zur Kenntniss einiger Dichinolylverbindungen 308

Eder, J. M., Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum. (Mit 2 Holzschnitten.) 331

Jellinek, G., Zur Kenntniss des Claus'schen Dichinolins. 351

Zeisel, S., Über die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd . . . 359

Olszewski, K., Erstarrung des Fluorwasserstoffs und des Phosphorwasserstoffs, Verflüssigung und Erstarrung des Antimonwasserstoffs 371

v. Bandrowski, E., Über die Oxydation des Diphenylamins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 375

v. Wroblewski, S., Über die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen. (Mit 1 Tafel.) 383

Zeisel, S., Zum quantitativen Nachweise von Methoxyl 406

Kachler, J., Über Mannit im Cambialsafte der Fichte 410

Vortmann, G., Eine neue Reaction zur Nachweisung geringer Mengen Blausäure 416

— Über die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange der qualitativen chemischen Analyse 418

Eder, J. M., Über einige geeignete praktische Methoden zur Photographie des Spectrums in seinen verschiedenen Bezirken mit sensibilisirten Bromsilberplatten. (Mit 2 Tafeln.) 429

Hönig, M. und **Schubert, St.,** Zur Kenntniss der Kohlenhydrate. (I. Abhandlung.) (Mit 1 Tafel.) 455

Goldschmiedt, G., Untersuchungen über Papaverin. (IV. Abhandlung.) 485

Jahoda, R., Über einige neue Salze des Papaverins. (Mit 1 Holzschnitt.) 506

Skraup, Zd. H., Zur Constitution des Cinchonins. (Vorläufige Mittheilung.) 517

— und **Brunner, Ph.,** Notiz über die *m*-Chinolinbenzcarbonsäure. 519

Sach-Register.

A.

Acetaldehyd, s. Aldehyd.

Acetessigäther u. Acetondicarbonsäuren-Ester: Über die Einwirkung derselben auf Hydrazoverbindungen (s. Hydrazoverbindungen) Hugo v. Perger. 191—197.

Aceton: s. Monochloraceton.

Acetondicarbonsäuren-Ester u. Acetessigäther: über die Einwirkung derselben auf Hydrazoverbindungen (s. Hydrazoverbindungen) Hugo v. Perger. 191—197.

Acetylamidostrychnin, Bildg. b. d. Einwirkg. v. Essigsäureanhydrid auf Amidostrychnin bei 150—170°, Darst. Reinigung Eig. Zus. Chlorhydrat, Platindoppelsalz, W. F. Löbisch u. P. Schoop. 77—79.

Acetylen: Bildung aus Strychnin und der daraus durch Oxydation entstehenden Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$. W. F. Loebisch und P. Schoop. 611—612, 614—615.

Acetyl-*o*-Toluidin gibt mit Zinkstaub erhitzt reichliche Mengen von Indol. J. Mauthner u. W. Suida. 231.

Äthan: Bildung bei der Elektrolyse einer alkoholischen Kaliumacetatlösung. J. Habermann. 541—549.

Ätherschwefelsäuren der Kohlehydrate, s. Kohlehydrate.

Äthoxyl: Quantitative Bestimmung desselben. S. Zeisel. 408—409.

Äthylalkohol: Elektrolyse der Lösungen von H_2SO_4, Natriumäthylat und Kaliumacetat in demselben (s. auch Elektrolyse). J. Habermann. 529—549.

Äthylen: Bildung aus Strychnin, W. F. Loebisch und P. Schoop. 611—612, 614.

Äthylenditolyldiamin, Darst. durch Einwirkg. v. Äthylenbromid auf Orthotoluidin (1 : 2). (Daneben entsteht Diäthylenditolyldiamin.) Trennung. Reinigung. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Gibt mit Zinkstaub destillirt reichlich Indol. J. Mauthner u. W. Suida. 231—233.

Äthylkohlensäure: Darstellung ihres Kalisalzes durch Elektrolyse einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat, Eig. J. Habermann. 541—548.

Äthylpyridin: Entstehung aus zwei Oxydationsproducten des Cinchonins, einer Säure $C_8H_{13}NO_4$ und einer Base $C_9H_{17}NO_2$. Zd. H. Skraup. 517—518.

Äthylschwefelsäure: Entstehung bei der Elektrolyse eines Gemisches von H_2SO_4 und Alkohol. J. Habermann. 533—537.

Aldehyd: Entstehung bei der Elektrolyse von mit H_2SO_4 versetztem Alkohol. J. Habermann. 533—537.

Aldehyde, über Condensationsproducte derselben u. ihre Derivate, IV. Abhandlung: Tiglinaldehyd und seine Derivate (s. Tiglinaldehyd). Ad. Lieben u. S. Zeisel. 53—74.

Aldehydharze: Entstehung bei der Elektrolyse einer alkoholischen Natriumäthylatlösung. J. Habermann. 538—541.

Alizarinblau: Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 345.

Alloxan, neues Reagens auf Eiweiss, wodurch letzteres namentlich in fester Form (etwas schwieriger in Lösung) purpurroth gefärbt wird. Die Reaction ist auch mikrochemisch sehr gut verwendbar. Höhere Temp., Anwesenheit v. Ammoniak oder von freien Säuren hindern sie. Natronlauge lässt die Färbung unverändert. Da auch Tyrosin, Asparaginsäure, Asparagin etc. dieselbe Farbenreaction zeigen, ist dieselbe wahrscheinlich bedingt durch das Vorhandensein der Gruppe CH_2-$CH(NH_2)$-COOH, die sich in Spaltungsproducten des Eiweiss, also wohl auch in diesem selbst findet. Die genannten Amidosäuren müssen daher, damit Reaction für Eiweiss beweisend sei, früher (durch Auslaugen oder Auskochen) entfernt worden sein. Fridolin Krasser. 690—692, 696—697.

Aluminiumsalze: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat. Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Ameisensäure, Bildg. b. Schmelzen v. Hanfölsäure mit Ätzkali neben Essigsäure, Myristinsäure u. Azelaïnsäure. A. Bauer u. K. Hazura. 219—221.

***m*-Amidobenzoësäure,** s, Metaamidobenzoësäure.

Amidophenylchinolin, Eig. Zus., Identität mit dem „Dichinolin" von Claus und du Mesnil. HCl-Salz, Chloroplatinat, Jodmethylat. Nicht identisch mit dem Amidophenylchinolin von v. Miller u. Kinkelin. Oxydation. Darstellung. G. Jellinek. 351—358.

Amidostrychnin, Bildg. b. d. Reduction von Xanthostrychnol in saurer Lösung. Identität mit Amidostrychnin aus Nitrostrychnin. Überführung in Acetylamidostrychnin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. W. F. Loebisch u. P. Schoop. 75—77.

Amylalkohol, Bildg. b. d. Reduction des Tiglinaldehyds mittelst Eisenfeile und Essigsäure neben Valeraldehyd u. Tiglylalkohol. Trennung und Reindarstellung. Eig. Zus. Überführung in Amylacetat u. Amylbromid. Oxydation. Bildg. v. Methyläthylketon, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure u. Valeriansäure. Überführung der letzteren in Oxyvaleriansäure, die mit Methyläthyloxyessigsäure identisch ist. Constitution der Valeriansäure daher sichergestellt, als Methyläthylessigsäure und des

Sach-Register.

A.

Acetaldehyd, s. Aldehyd.

Acetessigäther u. Acetondicarbonsäuren-Ester: Über die Einwirkung derselben auf Hydrazoverbindungen (s. Hydrazoverbindungen) Hugo v. Perger. 191—197.

Aceton: s. Monochloraceton.

Acetondicarbonsäuren-Ester u. Acetessigäther: über die Einwirkung derselben auf Hydrazoverbindungen (s. Hydrazoverbindungen) Hugo v. Perger. 191—197.

Acetylamidostrychnin, Bildg. b. d. Einwirkg. v. Essigsäureanhydrid auf Amidostrychnin bei 150—170°, Darst. Reinigung Eig. Zus. Chlorhydrat, Platindoppelsalz, W. F. Löbisch u. P. Schoop. 77—79.

Acetylen: Bildung aus Strychnin und der daraus durch Oxydation entstehenden Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$. W. F. Loebisch und P. Schoop. 611—612, 614—615.

Acetyl-*o*-Toluidin gibt mit Zinkstaub erhitzt reichliche Mengen von Indol. J. Mauthner u. W. Suida. 231.

Äthan: Bildung bei der Elektrolyse einer alkoholischen Kaliumacetatlösung. J. Habermann. 541—549.

Ätherschwefelsäuren der Kohlehydrate, s. Kohlehydrate.

Äthoxyl: Quantitative Bestimmung desselben. S. Zeisel. 408—409.

Äthylalkohol: Elektrolyse der Lösungen von H_2SO_4, Natriumäthylat und Kaliumacetat in demselben (s. auch Elektrolyse). J. Habermann. 529—549.

Äthylen: Bildung aus Strychnin, W. F. Loebisch und P. Schoop. 611—612, 614.

Äthylenditolyldiamin, Darst. durch Einwirkg. v. Äthylenbromid auf Orthotoluidin (1 : 2). (Daneben entsteht Diäthylenditolyldiamin.) Trennung. Reinigung. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Gibt mit Zinkstaub destillirt reichlich Indol. J. Mauthner u. W. Suida. 231—233.

Äthylkohlensäure: Darstellung ihres Kalisalzes durch Elektrolyse einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat, Eig. J. Habermann. 541—548.

Äthylpyridin: Entstehung aus zwei Oxydationsproducten des Cinchonins, einer Säure $C_8H_{13}NO_4$ und einer Base $C_9H_{17}NO_2$. Zd. H. Skraup. 517—518.

Äthylschwefelsäure: Entstehung bei der Elektrolyse eines Gemisches von H_2SO_4 und Alkohol. J. Habermann. 533—537.

Aldehyd: Entstehung bei der Elektrolyse von mit H_2SO_4 versetztem Alkohol. J. Habermann. 533—537.

Aldehyde, über Condensationsproducte derselben u. ihre Derivate, IV. Abhandlung: Tiglinaldehyd und seine Derivate (s. Tiglinaldehyd). Ad. Lieben u. S. Zeisel. 53—74.

Aldehydharze: Entstehung bei der Elektrolyse einer alkoholischen Natriumäthylatlösung. J. Habermann. 538—541.

Alizarinblau: Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 345.

Alloxan, neues Reagens auf Eiweiss, wodurch letzteres namentlich in fester Form (etwas schwieriger in Lösung) purpurroth gefärbt wird. Die Reaction ist auch mikrochemisch sehr gut verwendbar. Höhere Temp., Anwesenheit v. Ammoniak oder von freien Säuren hindern sie. Natronlauge lässt die Färbung unverändert. Da auch Tyrosin, Asparaginsäure, Asparagin etc. dieselbe Farbenreaction zeigen, ist dieselbe wahrscheinlich bedingt durch das Vorhandensein der Gruppe CH_2-$CH(NH_2)$-COOH, die sich in Spaltungsproducten des Eiweiss, also wohl auch in diesem selbst findet. Die genannten Amidosäuren müssen daher, damit Reaction für Eiweiss beweisend sei, früher (durch Auslaugen oder Auskochen) entfernt worden sein. Fridolin Krasser. 690—692, 696—697.

Aluminiumsalze: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat. Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Ameisensäure, Bildg. b. Schmelzen v. Hanfölsäure mit Ätzkali neben Essigsäure, Myristinsäure u. Azelaïnsäure. A. Bauer u. K. Hazura. 219—221.

***m*-Amidobenzoësäure,** s, Metaamidobenzoësäure.

Amidophenylchinolin, Eig. Zus., Identität mit dem „Dichinolin" von Claus und du Mesnil. HCl-Salz, Chloroplatinat, Jodmethylat. Nicht identisch mit dem Amidophenylchinolin von v. Miller u. Kinkelin. Oxydation. Darstellung. G. Jellinek. 351—358.

Amidostrychnin, Bildg. b. d. Reduction von Xanthostrychnol in saurer Lösung. Identität mit Amidostrychnin aus Nitrostrychnin. Überführung in Acetylamidostrychnin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. W. F. Loebisch u. P. Schoop. 75—77.

Amylalkohol, Bildg. b. d. Reduction des Tiglinaldehyds mittelst Eisenfeile und Essigsäure neben Valeraldehyd u. Tiglylalkohol. Trennung und Reindarstellung. Eig. Zus. Überführung in Amylacetat u. Amylbromid. Oxydation. Bildg. v. Methyläthylketon, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure u. Valeriansäure. Überführung der letzteren in Oxyvaleriansäure, die mit Methyläthyloxyessigsäure identisch ist. Constitution der Valeriansäure daher sichergestellt, als Methyläthylessigsäure und des

Amylalkohols als Methyläthyläthol oder Methyläthylcarbincarbinol. Theoretisches. Ad. Lieben u. S. Zeisel. 55, 57, 60—68.

Amylphosphinsäure, Bildg. aus Oxyamylphosphinsäure mit Jodwasserstoff. Identität mit der von A. W. Hofmann gefundenen Säure. Wilhelm Fossek. 25—27.

Ana-Chinolinbenzcarbonsäure, s. δ-Chinolinbenzcarbonsäure.

Analyse, qualitative: Über die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange d. qualitativen chemischen Analyse. Historisches. Vortheile der Methode. Gruppeneintheilung. Verhalten der Thiosulfate gegen Säuren, Sauerstoff und Metallsalze. Systematischer Gang der Analyse. Dabei auftretende Farbenreactionen. G. Vortmann. 418—428.

Analyse, s. Elementar-Analyse.

Anilin: Oxydation eines Gemisches desselben mit Diphenylamin zu Diphenylazophenylen. E. v. Bandrowski. 382.

— s. Dinitroanilin.

— s. Nitrosodipropylanilin.

Anisol: Bildg. aus Brombenzol und Natriummethylat (s. auch Monobromanisol und Dibromanisol). Fritz Blau, 622—627.

Anthracenblau, s. Alizarinblau.

Anthrachinon, Unveränderlichkeit desselben b. d. Einwirkg. von Phosphortrichlorid. Wilhelm Fossek. 39.

Anthranilsäure: Entstehung bei der Oxydation des (Py_α - Py_α)-Dichinolyls, der Kyklothraustinsäure und Pyridanthrylsäure. H. Weidel und H. Strache. 283—285, 289—292, 299—306.

Antimonverbindungen: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat. Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Antimonwasserstoff: Aus dem bei der Darstellung desselben entstehenden Gemisch von H_2 und SbH_3 lässt er sich beim Durchleiten durch eine mit flüssigem Äthylen gekühlte Röhre als weisse Schneemasse erhalten, die bei höherer Temp. schmilzt und sich schon bei —60° theilweise in Sb und Wasserstoff zersetzt. Schmelzp. und Siedep. (s. auch Fluorwasserstoff). K. Olszewsky. 373—374.

Aposepinchlorid, Bildg. b. d. Einwirkg. v. Trimethylamin auf symmetrisches Dichlorhydrin neben Sepinchlorid. Darst. Trennung. Eig. Constitution. Platin- und Golddoppelsalz (Krystallform d. ersteren) Physiolog. Wirkung. Ladislaus Niemilowicz. 249—251, 252—254.

Arsenige Säure, Anwendung b. d. volumetrischen Bestimmung des Mangans zum Zurücktitriren des angewendeten Chamäleonüberschusses. Rud. Schöffel u. Ed. Donath. 644 u. f.

Arsenverbindungen: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat. Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Asphalt, Erkennung und Bestimmung in Harzgemischen, s. Harze.

Austrium, ein neues metallisches Element. Vorkommen im Orthit von Arendal, Trennung v. den begleitenden Metallen (am schwierigsten von Zink). Funkenspectrum der Chloridlösung. Nachweis, dass die beobachteten Linien neue, keinem anderen Elemente zukommende sind. Eduard Linnemann. 121—123.

Azelaïnsäure, Bildg. b. Schmelzen v. Hanfölsäure mit Ätzkali (neben Ameisensäure, Essigsäure u. Myristinsäure), bei der Oxydation derselben Säure mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart oder Ausschluss von Wasser, ebenso bei der Oxydation mit Braunstein u. Schwefelsäure u. Wasserstoffsuperoxyd, endlich auch bei der Oxydation der Hanfölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung neben Buttersäure u. Sativinsäure. A. Bauer u. K. Hazura. 219—224.

Azobenzol, über Nitroazokörper u. Bromsubstitutionsproducte desselben. Recapitulation früherer Arbeiten. Nachweis, dass das durch Einwirkung v. rauchender Salpetersäure auf Paranitroazobenzol entstehende Product (Trinitroazobenzol) aus zwei Isomeren bestehe, die durch heissen Alkohol getrennt werden können, von denen das leichter lösliche identisch ist mit dem Petriew'schen u. beim Abbau Paraphenylendiamin neben einem nicht näher charakterisirten Triamidobenzol liefert. React. Das schwerer lösliche Trinitroazobenzol. Eig. Zus., ist identisch mit dem früher vom Verf. durch Nitrirung des Dimetadinitroazobenzols erhaltenen u. gibt beim Abbau auch ein Triamidobenzol, dessen nähere Beschreibung in späterer Mittheilung erfolgen soll. Constitution. Durch Nitrirung von Dimetadinitroazobenzol mit starker Salpetersäure entstehen ebenfalls zwei Trinitroproducte, die mittelst heissen Acetons getrennt werden können. Das schwerer lösliche Product entsteht vorwiegend. Es ist identisch mit dem oben erwähnten schwerer löslichen aus Paranitroazobenzol. Das leichter lösliche scheint neu zu sein. Eig. Constitution.

Ein zweites neues Mononitroazobenzol entsteht bei der Nitrirung von Azobenzol in Eisessig. Darst. Eig. Zus. gibt beim reservirten Abbau ein Amidoazobenzol (neu?), bei völligem Abbau Anilin u. Orthophenylendiamin, daraus Constitution als Orthonitroazobenzol.

Über drei neue Dinitroazobenzole. 1. Durch Nitriren des Orthonitroazobenzols. Darst. Eig. Zus., gibt bei reservirtem Abbau ein Diamidoazobenzol, verschieden von dem aus Diparanitroazobenzol erhaltenen, bei völligem Abbau Paraphenylendiamin u. wahrscheinlich Orthophenylendiamin, daraus Constitution als Orthoparadinitroazobenzol. 2. Durch Nitriren der Paranitroazobenzolsulfosäure. Darst. Eig. Zus. Abbau mit Zinn und Salzsäure, Entsehung von zwei Diaminen, davon eines wieder Paraphenylendiamin ist. Constitution. 3. Durch Nitriren von Azobenzol in der Hitze. Eig. Zusammenstellung. Eigenschaften u. Constitution der bisher durch directe Nitrirung des Azobenzols entstandenen Nitroderivate. a) Mononitroazobenzole. 1. Paranitroazobenzol, 2. Orthonitroazobenzol. b) Dinitroazobenzole. 1. Dipara-, 2. Dimeta-, 3. Orthopara-, 4. Metapara (?)-dinitroazobenzol. 5. Constitution vor-

Sach-Register.

A.

Acetaldehyd, s. Aldehyd.

Acetessigäther u. Acetondicarbonsäuren-Ester: Über die Einwirkung derselben auf Hydrazoverbindungen (s. Hydrazoverbindungen) Hugo v. Perger. 191—197.

Aceton: s. Monochloraceton.

Acetondicarbonsäuren-Ester u. Acetessigäther: über die Einwirkung derselben auf Hydrazoverbindungen (s. Hydrazoverbindungen) Hugo v. Perger. 191—197.

Acetylamidostrychnin, Bildg. b. d. Einwirkg. v. Essigsäureanhydrid auf Amidostrychnin bei 150—170°, Darst. Reinigung Eig. Zus. Chlorhydrat, Platindoppelsalz, W. F. Löbisch u. P. Schoop. 77—79.

Acetylen: Bildung aus Strychnin und der daraus durch Oxydation entstehenden Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$. W. F. Loebisch und P. Schoop. 611—612, 614—615.

Acetyl-*o*-Toluidin gibt mit Zinkstaub erhitzt reichliche Mengen von Indol. J. Mauthner u. W. Suida. 231.

Äthan: Bildung bei der Elektrolyse einer alkoholischen Kaliumacetatlösung. J. Habermann. 541—549.

Ätherschwefelsäuren der Kohlehydrate, s. Kohlehydrate.

Äthoxyl: Quantitative Bestimmung desselben. S. Zeisel. 408—409.

Äthylalkohol: Elektrolyse der Lösungen von H_2SO_4, Natriumäthylat und Kaliumacetat in demselben (s. auch Elektrolyse). J. Habermann. 529—549.

Äthylen: Bildung aus Strychnin, W. F. Loebisch und P. Schoop. 611—612, 614.

Äthylenditolyldiamin, Darst. durch Einwirkg. v. Äthylenbromid auf Orthotoluidin (1 : 2). (Daneben entsteht Diäthylenditolyldiamin.) Trennung. Reinigung. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Gibt mit Zinkstaub destillirt reichlich Indol. J. Mauthner u. W. Suida. 231—233.

Äthylkohlensäure: Darstellung ihres Kalisalzes durch Elektrolyse einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat, Eig. J. Habermann. 541—548.

Äthylpyridin: Entstehung aus zwei Oxydationsproducten des Cinchonins, einer Säure $C_8H_{13}NO_4$ und einer Base $C_9H_{17}NO_2$. Zd. H. Skraup. 517—518.

Äthylschwefelsäure: Entstehung bei der Elektrolyse eines Gemisches von H_2SO_4 und Alkohol. J. Habermann. 533—537.

Aldehyd: Entstehung bei der Elektrolyse von mit H_2SO_4 versetztem Alkohol. J. Habermann. 533—537.

Aldehyde, über Condensationsproducte derselben u. ihre Derivate, IV. Abhandlung: Tiglinaldehyd und seine Derivate (s. Tiglinaldehyd). Ad. Lieben u. S. Zeisel. 53—74.

Aldehydharze: Entstehung bei der Elektrolyse einer alkoholischen Natriumäthylatlösung. J. Habermann. 538—541.

Alizarinblau: Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 345.

Alloxan, neues Reagens auf Eiweiss, wodurch letzteres namentlich in fester Form (etwas schwieriger in Lösung) purpurroth gefärbt wird. Die Reaction ist auch mikrochemisch sehr gut verwendbar. Höhere Temp., Anwesenheit v. Ammoniak oder von freien Säuren hindern sie. Natronlauge lässt die Färbung unverändert. Da auch Tyrosin, Asparaginsäure, Asparagin etc. dieselbe Farbenreaction zeigen, ist dieselbe wahrscheinlich bedingt durch das Vorhandensein der Gruppe CH_2-$CH(NH_2)$-COOH, die sich in Spaltungsproducten des Eiweiss, also wohl auch in diesem selbst findet. Die genannten Amidosäuren müssen daher, damit Reaction für Eiweiss beweisend sei, früher (durch Auslaugen oder Auskochen) entfernt worden sein. Fridolin Krasser. 690—692, 696—697.

Aluminiumsalze: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat. Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Ameisensäure, Bildg. b. Schmelzen v. Hanfölsäure mit Ätzkali neben Essigsäure, Myristinsäure u. Azelaïnsäure. A. Bauer u. K. Hazura. 219—221.

***m*-Amidobenzoësäure,** s, Metaamidobenzoësäure.

Amidophenylchinolin, Eig. Zus., Identität mit dem „Dichinolin" von Claus und du Mesnil. HCl-Salz, Chloroplatinat, Jodmethylat. Nicht identisch mit dem Amidophenylchinolin von v. Miller u. Kinkelin. Oxydation. Darstellung. G. Jellinek. 351—358.

Amidostrychnin, Bildg. b. d. Reduction von Xanthostrychnol in saurer Lösung. Identität mit Amidostrychnin aus Nitrostrychnin. Überführung in Acetylamidostrychnin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. W. F. Loebisch u. P. Schoop. 75—77.

Amylalkohol, Bildg. b. d. Reduction des Tiglinaldehyds mittelst Eisenfeile und Essigsäure neben Valeraldehyd u. Tiglylalkohol. Trennung und Reindarstellung. Eig. Zus. Überführung in Amylacetat u. Amylbromid. Oxydation. Bildg. v. Methyläthylketon, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure u. Valeriansäure. Überführung der letzteren in Oxyvaleriansäure, die mit Methyläthyloxyessigsäure identisch ist. Constitution der Valeriansäure daher sichergestellt, als Methyläthylessigsäure und des

Amylalkohols als Methyläthyläthol oder Methyläthylcarbincarbinol. Theoretisches. Ad. Lieben u. S. Zeisel. 55, 57, 60—68.

Amylphosphinsäure, Bildg. aus Oxyamylphosphinsäure mit Jodwasserstoff. Identität mit der von A. W. Hofmann gefundenen Säure. Wilhelm Fossek. 25—27.

Ana-Chinolinbenzcarbonsäure, s. δ-Chinolinbenzcarbonsäure.

Analyse, qualitative: Über die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange d. qualitativen chemischen Analyse. Historisches. Vortheile der Methode. Gruppeneintheilung. Verhalten der Thiosulfate gegen Säuren, Sauerstoff und Metallsalze. Systematischer Gang der Analyse. Dabei auftretende Farbenreactionen. G. Vortmann. 418—428.

Analyse, s. Elementar-Analyse.

Anilin: Oxydation eines Gemisches desselben mit Diphenylamin zu Diphenylazophenylen. E. v. Bandrowski. 382.

— s. Dinitroanilin.

— s. Nitrosodipropylanilin.

Anisol: Bildg. aus Brombenzol und Natriummethylat (s. auch Monobromanisol und Dibromanisol). Fritz Blau, 622—627.

Anthracenblau, s. Alizarinblau.

Anthrachinon, Unveränderlichkeit desselben b. d. Einwirkg. von Phosphortrichlorid. Wilhelm Fossek. 39.

Anthranilsäure: Entstehung bei der Oxydation des (Py_α - Py_α)-Dichinolyls, der Kyklothraustinsäure und Pyridanthrylsäure. H. Weidel und H. Strache. 283—285, 289—292, 299—306.

Antimonverbindungen: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat. Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Antimonwasserstoff: Aus dem bei der Darstellung desselben entstehenden Gemisch von H_2 und SbH_3 lässt er sich beim Durchleiten durch eine mit flüssigem Äthylen gekühlte Röhre als weisse Schneemasse erhalten, die bei höherer Temp. schmilzt und sich schon bei —60° theilweise in Sb und Wasserstoff zersetzt. Schmelzp. und Siedep. (s. auch Fluorwasserstoff). K. Olszewsky. 373—374.

Aposepinchlorid, Bildg. b. d. Einwirkg. v. Trimethylamin auf symmetrisches Dichlorhydrin neben Sepinchlorid. Darst. Trennung. Eig. Constitution. Platin- und Golddoppelsalz (Krystallform d. ersteren) Physiolog. Wirkung. Ladislaus Niemilowicz. 249—251, 252—254.

Arsenige Säure, Anwendung b. d. volumetrischen Bestimmung des Mangans zum Zurücktitriren des angewendeten Chamäleonüberschusses. Rud. Schöffel u. Ed. Donath. 644 u. f.

Arsenverbindungen: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat. Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Asphalt, Erkennung und Bestimmung in Harzgemischen, s. Harze.

Austrium, ein neues metallisches Element. Vorkommen im Orthit von Arendal, Trennung v. den begleitenden Metallen (am schwierigsten von Zink). Funkenspectrum der Chloridlösung. Nachweis, dass die beobachteten Linien neue, keinem anderen Elemente zukommende sind. Eduard Linnemann. 121—123.

Azelaïnsäure, Bildg. b. Schmelzen v. Hanfölsäure mit Ätzkali (neben Ameisensäure, Essigsäure u. Myristinsäure), bei der Oxydation derselben Säure mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart oder Ausschluss von Wasser, ebenso bei der Oxydation mit Braunstein u. Schwefelsäure u. Wasserstoffsuperoxyd, endlich auch bei der Oxydation der Hanfölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung neben Buttersäure u. Sativinsäure. A. Bauer u. K. Hazura. 219—224.

Azobenzol, über Nitroazokörper u. Bromsubstitutionsproducte desselben. Recapitulation früherer Arbeiten. Nachweis, dass das durch Einwirkung v. rauchender Salpetersäure auf Paranitroazobenzol entstehende Product (Trinitroazobenzol) aus zwei Isomeren bestehe, die durch heissen Alkohol getrennt werden können, von denen das leichter lösliche identisch ist mit dem Petriew'schen u. beim Abbau Paraphenylendiamin neben einem nicht näher charakterisirten Triamidobenzol liefert. React. Das schwerer lösliche Trinitroazobenzol. Eig. Zus., ist identisch mit dem früher vom Verf. durch Nitrirung des Dimetadinitroazobenzols erhaltenen u. gibt beim Abbau auch ein Triamidobenzol, dessen nähere Beschreibung in späterer Mittheilung erfolgen soll. Constitution. Durch Nitrirung von Dimetadinitroazobenzol mit starker Salpetersäure entstehen ebenfalls zwei Trinitroproducte, die mittelst heissen Acetons getrennt werden können. Das schwerer lösliche Product entsteht vorwiegend. Es ist identisch mit dem oben erwähnten schwerer löslichen aus Paranitroazobenzol. Das leichter lösliche scheint neu zu sein. Eig. Constitution.

Ein zweites neues Mononitroazobenzol entsteht bei der Nitrirung von Azobenzol in Eisessig. Darst. Eig. Zus. gibt beim reservirten Abbau ein Amidoazobenzol (neu?), bei völligem Abbau Anilin u. Orthophenylendiamin, daraus Constitution als Orthonitroazobenzol.

Über drei neue Dinitroazobenzole. 1. Durch Nitriren des Orthonitroazobenzols. Darst. Eig. Zus., gibt bei reservirtem Abbau ein Diamidoazobenzol, verschieden von dem aus Diparanitroazobenzol erhaltenen, bei völligem Abbau Paraphenylendiamin u. wahrscheinlich Orthophenylendiamin, daraus Constitution als Orthoparadinitroazobenzol. 2. Durch Nitriren der Paranitroazobenzolsulfosäure. Darst. Eig. Zus. Abbau mit Zinn und Salzsäure, Entsehung von zwei Diaminen, davon eines wieder Paraphenylendiamin ist. Constitution. 3. Durch Nitriren von Azobenzol in der Hitze. Eig. Zusammenstellung. Eigenschaften u. Constitution der bisher durch directe Nitrirung des Azobenzols entstandenen Nitroderivate. a) Mononitroazobenzole. 1. Paranitroazobenzol, 2. Orthonitroazobenzol. b) Dinitroazobenzole. 1. Dipara-, 2. Dimeta-, 3. Orthopara-, 4. Metapara (?)-dinitroazobenzol. 5. Constitution vor-

läufig unbekannt. c) Trinitroazobenzole, 5 Isomere von grösstentheils bekannter Constitution. Über ein Monobromazobenzol. Bildg. b. d. Einwirkg. von entsprechender Brommenge auf Azobenzol in Eisessig. Darst. Eig. Zus. Trennung von einem mitgebildeten, noch nicht näher untersuchten Bromazobenzol. J. V. Janovsky. 124—138.

Azoblau: Constitution. Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 336—337, 344—345.

Azofarbstoffe: Verhalten der mit Azofarben sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 336—337, 343—345.

Az-Phenyl-Pyl-Méthyl-3 Oxychinizin, s. Phenylmethyloxychinizin.

B.

Baryum, bernsteinsaures: Löslichkeitsbestimmungen in Wasser bei verschied. Temperaturen. Zygmunt Napoleon Miczyński. 267—269.

— **isobernsteinsaures:** Löslichkeitsbestimmungen in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Zygmunt Napoleon Miczyński. 271—272.

— **malonsaures:** Löslichkeitsbestimmungen in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Zygmunt Napoleon Miczyński. 261—263.

Base aus Papaverin: Bildung bei der Darstellung des Papaveraldins, G. Goldschmiedt. 487.

— $C_9 H_{17} NO_2$: Entstehung bei der Oxydation des Cinchonins, Eig., Überführung in Äthylpyridin. Zd. H. Skraup. 517—518.

— $C_{13} H_{13} NO_2$: Entstehung bei der Oxydation des Cinchonins. Zd. H. Skraup. 518.

— $C_{21} H_{22} N_2 O$: Entstehung aus Strychnin, Eig., Zus. W. F. Loebisch und P. Schoop. 609—611.

Benzoazurin: Constitution, Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 336—337.

Benzochinon, Einwirkg. v. Phosphortrichlorid, Bildg. v. Chlorhydrochinon. Wilhelm Fossek. 39.

Benzoë: Erkennung und Bestimmung in Harzgemischen, s. Harze.

Benzoësäure: Bildung aus Benzoylsuperoxyd, ferner aus einem Kohlenwasserstoff $C_{14} H_{12}$. E. Lippmann. 523, 525—527.

Benzoësäureanhydrid: Bildung aus Benzoylsuperoxyd. E. Lippmann. 523, 527.

Benzol: Entstehung aus Brombenzol und Natriummethylat. Fritz Blau. 622—623.

— Verhalten gegen Benzoylhyperoxyd. E. Lippmann. 522—524.

— Einwirkung von Natrium auf einige Bromsubstitutionsproducte desselben. 1. Paradibrombenzol in absolutem Äther mit Natrium behandelt gibt bei dreitägiger Einwirkung neben etwas Benzol, Diphenyl, p-Diphenylbenzol und nicht näher untersuchten bromhältigen amorphen Substanzen vornehmlich ein Product $C_{48} H_{32} Br_2 = Br(C_6 H_4)_8 Br$. Reinigung. Eig. Zus. Bei 130-stündiger Einwirkung aber einen Körper

$C_{78} H_{52} Br_2 = Br (C_6 H_4)_{13} Br$. Eig. Zus. 2. Metadibrombenzol liefert hauptsächlich analoge Verbindungen der Metareihe $C_{48} H_{32} Br_2$ und bei längerer Einwirkung $C_{78} H_{52} Br_2$. Reinigung. Eig. Zus. 3. Tribrombenzol symmetrisches wird von Natrium unter denselben Verhältnissen nicht angegriffen. Guido Goldschmiedt. 40—47.

Benzopurpurin: Anwendung zur Sensibilisirung von Bromsilberplatten, Herstellung und Eigenschaften solcher Platten. J. M. Eder. 430, 432, 435, 443, 452.

Benzopurpurine: Absorptionsspectrum, Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum, Constitution. J. M. Eder. 334—338, 349.

Benzoylsuperoxyd: Über Wasserstoffentziehung mittelst desselben. Einleitung. Darstellung. Beim Erhitzen desselben mit Benzol im Einschmelzrohr entstehen CO_2 (für jedes Molekül Benzoylsuperoxyd 1 Mol. CO_2), ein Harz, Benzoësäure und deren Anhydrid, Diphenyl. Letzteres entsteht auch beim Erhitzen von Benzoylsuperoxyd mit Sand. Das Benzol wird also nicht oxydirt. Toluol wird durch Benzoylsuperoxyd zu einem Kohlenwasserstoff $C_{14} H_{12}$ (wahrscheinlich Benzylidentolylen) oxydirt. Eig. Zus. Er addirt weder Cl noch Br und wird durch Chromsäuregemisch zu Benzoësäure (neben einer geringen Menge einer anderen Säure) oxydirt; *m*-Xylol wird durch das Superoxyd zu einem Kohlenwasserstoff $C_{16} H_{16}$ (Dixylylen) oxydirt. Eig. Zus. E. Lippmann. 521—528.

Benzylfluoresceïn, s. Fluoresceïne.

Benzylidenphenylenmethan, s. Kohlenwasserstoff $C_{14} H_{12}$.

Benzylidentolylen, s. Kohlenwasserstoff $C_{14} H_{12}$.

Bernstein (geschmolzen und ungeschmolzen), Erkennung und Bestimmung in Harzgemischen, s. Harze.

Bernsteinsäure, Löslichkeitsbestimmungen derselben, sowie des Calcium- und Baryumsalzes in Wasser bei verschied. Temperaturen. Zygmunt Napoleon Miczyński. 263—269.

Binitrofluoresceïn, s. Fluoresceïne.

Blausäure: Eine neue Reaction zur Nachweisung geringer Mengen derselben. Blausäure kann durch Überführung in Nitroprussidammonium mit KNO_2 und $FeCl_3$ und nachfolgendem Zusatz von Schwefelammonium nachgewiesen werden. Empfindlichkeit der Reaction. Vergleich mit anderen Blausäurereactionen. G. Vortmann. 416—417.

Bleisalze: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat. Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Bleu-Coupier, s. Coupier's Blau.

Bordeaux extra: Absorptionsspectrum. Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. Constitution. J. M. Eder. 334—337.

Bromanisol, s. Monobromanisol und Dibromanisol.

Brombenzole: Versuche über die Einwirkung von Natriummethylat auf einige Brombenzole. Einleitung. Verfahren. Der Verlauf der Reaction wird nicht dadurch beeinflusst, ob eine Spur Wasser vorhanden ist oder nicht. Brombenzol gibt mit Natriummethylat Wasserstoff, Benzol, Anisol, Phenoläther (?) und Phenol. Die Bildung von Anisol hört auf, wenn auf 2 Theile unverändertes Brombenzol 1 Theil Anisol kommt. Paradibrombenzol gibt Monobromanisol, Hydrochinondimethyläther, Parabromphenol und Harze. Symmetrisches Tribrombenzol gibt symmetrisches Dibromphenol (Eig., Zus., Überführung in Phloroglucin durch Kalischmelze), Dibromanisol (Eig., Zus.) und einen dritten Körper, der wahrscheinlich Monobromresorcindimethyläther oder Phloroglucintrimethyläther ist. Fritz Blau. 621—636.

Bromkalium: Verzögernde Wirkung auf die Reduction des Bromsilbers in Trockenplatten, J. M. Eder. 345—346.

Bromphenol, s. Parabromphenol.

Bromsilber: Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten desselben gegen das Sonnenspectrum (s. auch Farbstoffe). J. M. Eder. 331—350.

Bromsilber und Chlorsilber, photographische Versuche über die sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen auf dieselben bei verschiedenen Lichtquellen und Notizen zur orthochromatischen Photographie. Josef Maria Eder. 1—8.

Bromsilberplatten, sensibilisirte: Über einige geeignete praktische Methoden zur Photographie des Spectrums in seinen verschiedenen Bezirken mit denselben (s. auch Spectrum). J. M. Eder. 429—454.

Bromsubstitutionsproducte des Benzols, Einwirkung von Natrium auf dieselben, (s. auch Benzol). Guido Goldschmiedt. 40—47.

Brucin, Ähnlichkeit der Reactionen v. Brucin u. Strychnol. W. F. Loebisch und P. Schoop. 89.

— Überführung in Carbazol bei der Destillation mit Zinkstaub. W. F. Loebisch und P. Schoop. 613.

Bunsen'scher Gasbrenner: Spectrum seiner Flamme. Der obere farblose Theil zeigt entgegen der bisherigen Annahme Linien und Bänder. J. M. Eder. 429. (Anmerkung). 454.

Buttersäure (?), Bild. b. d. Einwkg. von schmelzendem Kali auf Strychnin neben Chinolin, Indol u. Harz. W. F. Loebisch u. P. Schoop. 92.

— Bildung in geringer Menge bei der Oxydation von Hanfölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung neben Azelaïnsäure und Sativinsäure. A. Bauer und K. Hazura. 223—224.

Butylalkohol: Elektrolyse einer Auflösung von Kaliumacetat in demselben. J. Habermann. 550—551.

Butylkohlensäure: Bildung ihres Kalisalzes bei der Elektrolyse einer butylalkoholischen Lösung von Kaliumacetat, Eig. J. Habermann. 550—551.

Butyrchloral: Theoretisches über die Bildung desselben aus Acetaldehyd. S. Zeisel. 369—370.

C.

Cadmiumsalze: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat, Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Calcium, bernsteinsaures: Löslichkeitsbestimmungen in Wasser bei verschied. Temp. Zygmunt Napoleon Miczyński. 265—267.

— **isobernsteinsaures:** Löslichkeitsbestimmungen in Wasser b. verschied. Temperaturen. Zygmunt Napoleon Miczyński. 269—271.

— **malonsaures:** Löslichkeitsbestimmung in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Zygmunt Napoleon Miczyński. 259—261.

Cambialsaft: Über Mannit im Cambialsaft der Fichte (s. auch Mannit). J. Kachler. 410—415.

Carbazol: Entstehung aus Strychnin und Brucin beim Destilliren mit Zinkstaub, Oxydation. Bei der trockenen Destillation des Strychnins allein entstehen nur Spuren von Carbazol, in grösserer Menge aber ein Körper, der in Tetranitrocarbazol überführbar ist. Die durch Oxydation des Strychnins entstehende Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$ gibt bei der Zinkstaubdestillation ebenfalls Carbazol; Carbazol aus Indolderivaten? W. F. Loebisch und P. Schoop. 611—616.

Carotin: Darstellung. Es entsteht nicht aus bromirtem Hydrocarotin. Theoretisches. Verbreitung im Pflanzenreiche, Identität mit Solanorubin, Beziehung zum Chlorophyll (s. auch Hydrocarotin). Friedrich Reinitzer. 597—598, 603—607.

Cellulose: s. Kohlehydrate.

— **lösliche:** (s. auch Kohlehydrate.) M. Hönig und St. Schubert. 458—464.

Cellulosedextrine: s. Kohlehydrate.

Chinaldinsäure: Entstehung bei der Oxydation des (Py_α-Py_α)-Dichinolyls und der Kyklothraustinsäure in saurer Lösung. Eig. Platindoppelsalz (Krystallform des letzteren. Březina). H. Weidel und H. Strache. 283—285, 289, 299—305.

Chinin: Kritik der von Bischoff und Rach aufgestellten Constitutionsformel. Zd. H. Skraup. 517.

— Überführung in Chinolin bei der Destillation mit Zinkstaub. W. F. Loebisch und P. Schoop. 613—614.

Chinizin: s. Phenylmethyloxychinizin.

Chinolin: (?) Bildg. b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Kali auf Strychnin neben Indol, Buttersäure und Harz. W. F. Loebisch und P. Schoop. 91—92.

— Überführung in (Py_α-Py_α)-Dichinolyl, Harz und Tetrahydrochinolin durch Natrium. H. Weidel und M. Gläser. 326—330.

— Entstehung aus Chinin. W. F. Loebisch und P. Schoop. 613—614.

β-Chinolinbenzcarbonsäure: (identisch mit *m*-Chinolinbenzcarbonsäure). Bildg. b. d. Oxydation des *m*-Toluchinolins mittelst Chromsäure unter Druck. Reinigung. Eig. Zus. Kupfersalz. Salzsäureverbindg. Chloro-

platinat. Ermittlung ihrer Constitution. Allgemeines über die Methode, Darstellnng der *o*-α-Chinolindicarbonsäure aus Amidoterephtalsäure, Glycerin und Schwefelsäure, und Erhitzen dieser Dicarbonsäure bei 270—280°. Bildg. der δ-Chinolinbenzcarbonsäure neben *o*-Säure. Daraus Constitution der Säure aus *m*-Toluchinolin als β- oder *m*-Säure. Zd. H. Skraup und Ph. Brunner. 142—153.

β-Chinolinbenzcarbonsäure: Salzs. Verbindg. Kryst. Best. A. Březina. 144.

— Chloroplatinat. Kryst. Best. A. Březina. 145.

δ-Chinolinbenzcarbonsäure, identisch mit der Monocarbonsäure aus *m*-Amidobenzoësäure. Zd. H. Skraup und Ph. Brunner. 152—153.

***m*-Chinolinbenzcarbonsäure:** Notiz über dieselbe. Constitution. Entstehung in sehr geringer Menge aus Metaamidobenzoësäure neben Anachinolinbenzcarbonsäure. Einfluss der Substitution auf den Verlauf der Chinolinsynthese mit Glycerin. Zd. H. Skraup und Ph. Brunner. 519—520.

— s. β-Chinolinbenzcarbonsäure.

***o*-Chinolinbenzcarbonsäure:** Bildg. beim Erhitzen der *o*-α-Chinolindicarbonsäure aus Terephtalsäure neben δ- oder Anasäure. Zd. H. Skraup und Ph. Brunner. 152—153.

Chinolin-Carbonsäuren, Pyridin- und solche verwandter Reihen. Farbenreaction zur Beurtheilung der Constitution derselben (s. auch Pyridin-Chinolin-Carbonsäuren). Zd. H. Skraup. 210—215.

Chinolinderivate, über die Constitution einiger. Historisches und Theoretisches. Bemerkungen über die sog. Metaderivate der Chinolinreihe in Bezug auf die Stellung. Metatoluchinolin, Darst. aus *m*-Amidotoluol, wie schon früher angegeben, nur mit dem Unterschiede, dass statt Nitrobenzol *o*-Nitrophenol angewendet wurde. Nachweis, dass sich geringe Mengen eines Isomeren bilden, die früher übersehen wurden, zu wenig jedoch, um es näher untersuchen zu können. Oxydation des Metatoluchinolins mit Chromsäure. Bildg. einer neuen, der 7. Chinolin-(benz)carbonsäure, die als β- oder *m*-Chinolinbenzcarbonsäure bezeichnet werden muss. Darst. Eig. Zus. Kupfersalz. HCl-Verbindg. Chloroplatinat (von beiden letzteren Krystallform bestimmt). Ermittlung ihrer Constitution. Allgemeines über die Methode hiezu. Darst. von *o*-α-Chinolindicarbonsäure aus Terephtalsäure. Überführung der letzteren in Amidoterephtalsäure, die mit Glycerin und Schwefelsäure auf 160—180° erhitzt die genannte neue Dicarbonsäure liefert. Darst. Eig. Zus. Kupfersalz. HCl-Verbindung. Chloroplatinat. Constitution. Zerlegung beim Erhitzen. Bildg. der zwei möglichen isomeren Monocarbonsäuren, der *o*-Chinolinbenzcarbonsäure in geringerer, der Ana- oder δ-Chinolinbenzcarbonsäure in grösserer Menge, daraus Constitution der neuen Säure und des *m*-Toluchinolins. Vergleichende Zusammenstellung der Reactionen der 7 Chinolinmonocarbonsäuren. Bemerkungen über die Benennungen von Chinolinderivaten. Zd. H. Skraup und Ph. Brunner 139—157.

Chinolinderivate: Bemerkungen über die Benennungen derselben. Zd, H. Skraup u. Ph. Brunner. 156—157.

o-α-Chinolindicarbonsäure: Darst. aus Amidoterephtalsäure; Glycerin und Schwefelsäure beim Erhitzen des Gemisches auf 160—180°. Reinigung. Eig. Zus. Kupfersalz. Salzsäureverbindg. Chloroplatinat. Zerlegung beim Erhitzen auf 270—280°. Abspaltung von Kohlensäure. Bildung von *o*- und δ-Chinolinbenzcarbonsäure, davon die letztere in grösserer Menge entsteht, daraus Constitution der neuen aus *m*-Toluchinolin entstehenden Säure. Zd. H. Skraup und Ph. Brunner. 147—153.

Chinolinmonocarbonsäure: Vergleichende Zusammenstellung der Reactionen der sieben möglichen Isomeren. Zd. H. Skraup und Ph. Brunner. 154—156.

Chinolinrot: Anwendung zur Sensibilisirung von Bromsilberplatten. J. M. Eder. 431—432.

Chinolinsäure: Entstehung bei der Oxydation des Amidophenylchinolins. G. Jellinek. 356—357.

Chinolinsynthesen: Einfluss der substituirenden Gruppen auf die Stellung derselben in den aus metasubstituirten Anilinen und Glycerin entstehenden Chinolinderivaten. Zd. H. Skraup und Ph. Brunner. 520.

Chinon: Entstehung durch Oxydation von Diphenylazophenylen. E. v. Bandrowski. 378.

Chlorbrommethansulfonsäure: Bildg. als Baryumsalz b. d. Einwirkg. von Brom auf chloressigsulfonsaures Baryum. Eig. Zus. Bildungsgleichung. Rudolf Andreasch. 170—171.

α-Chlorcrotonsäure: s. Monochlorcrotonsäuren.

Chloressigsäure: Bildg. als Baryumsalz, als Nebenproduct der Darst. der Chloressigsulfonsäure aus Chlorsulfonsäure und Monochloressigsäure. Rudolf Andreasch, 171—173.

Chloressigsulfonsäure: über dieselbe und einige andere halogensubstituirte Sulfonsäuren. Einleitung. Darst. der Chloressigsulfonsäure durch Einwirkg. von Chlorsulfonsäure (Sulfuryloxychlorid) auf Monochloressigsäure neben Chloressigsäure und Chlormethandisulfonsäure. Eig. Salze (Baryum, Kalium, Kryst. Best., Ammonium, Blei, Silber). Bildg. d. Chloressigsulfonsäure auch b. d. Oxydation von Sulfhydantoïn mittelst chlorsauren Kaliums und Salzsäure neben Carbamidessigsulfonsäure. Erklärung dieser Bildung. Vergebliche Versuche durch Einwirkg. von Ammoniak auf Chloressigsulfonsäure, das Chlor derselben durch NH_2 zu ersetzen, dabei theilweise Bildg. von Essigsulfonsäure. Dibrommethansulfonsäure. Bildg. b. d. Einwirkg. von Brom auf essigsulfonsaures Baryum, statt der erwarteten Bromessigsulfonsäure, Baryumsalz. Entstehungsgleichung. Einwirkung von Brom auf β-propionsulfonsaures Baryum. Bildg. von saurem Baryumsalz der obigen Säure, neben vielleicht Dibromäthansulfonsäure (?). Chlorbrommethansulfonsäure. Bildg. des Baryumsalzes derselben b. d. Einwirkg. von Brom auf chloressigsulfonsaures Baryum. Eig. Zus. Bildungsgleichung. — Chlormethan-

disulfonsäure. Bildg. d. Baryumsalzes als Nebenproduct bei d. Darst. d. Chloressigsulfonsäure neben chloressigsaurem Baryum. Eig. Zus. Salze (Baryum, Silber). Bildungsgleichung. Überführung durch Natriumamalgam in salzsaurer Lösung in methandisulfonsaures Baryum. Rudolf Andreasch. 158—175.

Chloressigsulfonsaures Kalium: Kryst. Best. Dölter. 163—164.

Chlorhydrochinon: Bildg. b. d. Einwirkg. von Phosphortrichlorid auf Benzochinon. Wilhelm Fossek. 39.

Chlormethandisulfonsäure: Bildg. d. Baryumsalzes als Nebenproduct b. d. Darst. d. Chloressigsulfonsäure aus Chlorsulfonsäure und Monochloressigsäure (neben chloressigsaurem Baryum.) Eig. Zus. Salze (Baryum, Silber). Bildungsgleichung. Überführung durch Natriumamalgam in salzsaurer Lösung in methandisulfonsaures Baryum. Rudolf Andreasch. 171, 173—175.

Chlornaphtalinsäure: Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 343.

Chlorsilber und Bromsilber: photometrische Versuche über die sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen auf dieselben bei verschiedenen Lichtquellen und Notizen zur orthochromatischen Photographie. Josef Maria Eder. 1—8.

Cholesterine: Reactionen. Classification. Theoretisches. Friedrich Reinitzer. 600—601, 607—608.

Cholestol: Erklärung der durch Umkrystallisiren bewirkten Formänderung. Friedrich Reinitzer. 599—600.

Cholinartige Verbindungen: zur Kenntniss einiger. Einleitung, Einwirkg. v. Trimethylamin auf Monochloraceton. Bildg. einer neuen Substanz, des Koprinchlorids. Darst. Reinigung. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Golddoppelsalz (Krystallform des letzteren), physiologische Wirkungen. Constitution. Einwirkg. von Trimethylamin auf Dichlorhydrin (symmetrisches). Bildg. v. zwei neuen Körpern, Sepin- und Aposepinchlorid. Darst. Trennung. Reinigung. Eig. Platin- und Golddoppelsalze beider. Krystallform des Aposepin-Platinchlorids, physiolog. Wirkungen. Constitution. Ladislaus Niemilowicz. 241—254.

Chromsäure: Verhalten gegen Natriumthiosulfat. G. Vortmann. 420 bis 421.

Chromsalze: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat. Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Chrysoïdin: Anwendung seiner Lösung bei der Photographie des Spectrums. J. M. Eder. 333—334, 349—350.

— Absorptionsspectrum seiner Lösungen. Anwendung derselben zur Beseitigung der blauen Strahlen bei Spectrumsphotographien. J. M. Eder. 433—435, 453—454.

Chrysoïdine: s. Azofarbstoffe.

Chrysolin: s. Fluoresceïne.

Cinchonin: Zur Constitution desselben. Unrichtigkeit der von Bischoff und Rach für Chinin und Cinchonin aufgestellten Formeln. Die syrupösen Oxydationsproducte des Cinchonins enthalten eine amorphe einbasische Säure $C_8H_{13}NO_4$, welche mit Zinkstaub Pyridin nebst wenig Äthylpyridin liefert, eine secundäre, in Äthylpyridin überführbare Base $C_9H_{17}NO_2$, Kynurin und eine vom Chinolin derivirende amorphe Base $C_{13}H_{13}NO_2$. Zd. H. Skraup. 517—518.

Coeruleïn: Anwendung zur Sensibilisirung von Bromsilberplatten, Herstellung und Eigenschaften solcher Platten, J. M. Eder. 430, 433, 436, 446—448, 454.

Coeruleïn S.: Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 332—334, 349.

Colchiceïn: Kritische Zusammenstellung der Literatur. Darst. Zus. Eig. Golddoppelsalz. Kupferverbindung. Beziehung zum Colchicin. S. Zeisel. 557—568, 585—596.

Colchicin: Über dasselbe. Kritische Zusammenstellung der Literatur über Colchicin, Colchiceïn und Colchicoresine. Darstellung der Verbindung von Colchicin mit Chloroform. Eig. Zus. Zerlegung durch Wasser in Chloroform und Colchicin. Analyse des letzteren. Unzuverlässigkeit der Kopfer'schen Verbrennungsmethode, theilweise auch der Verbrennung mit Kupferoxyd, Fehlerquelle bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode. Zus. des Colchicins. Abnahme der Löslichkeit in Wasser mit steigender Temperatur. Eig. und Reactionen des Colchicins. Goldchloriddoppelsalze. Darst. Eig. Zus. Formel des Colchicins. Darstellung des Colchiceïns; daneben Bildung von Methylalkohol; als Producte einer weitergehenden Zersetzung des Colchicins treten auch Spuren einer sauren Substanz und eine oder zwei Basen auf, aber kein Harz. Quantitative Verhältnisse der einzelnen Producte. Eig. Zus. Krystallwassergehalt und Reactionen des Colchiceïns. Golddoppelsalz. Kupferverbindung. Zusammenfassung. Colchiceïn ist entmethylirtes Colchicin und ein einatomiges Phenol. S. Zeisel. 557—596.

Colchicoresine: Historisches. Nichtbildung bei der Überführung von Colchicin in Colchiceïn. S. Zeisel. 561, 566, 586.

Colophonium: Erkennung und Bestimmung in Harzgemischen, s. Harze.

Concentrationsströme: Charakterisirung derselben durch die elektromotorische Verdünnungsconstante. Theoretisches. James Moser. 273—279.

Congorot: Absorptionsspectrum. Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. Constitution. J. M. Eder. 334—338, 349.

— Sensibilisirende Wirkung auf Bromsilbergelatineplatten. J. M. Eder. 452.

Coniferin: Abscheidung aus dem Cambialsaft der Fichte. Zersetzung bei seiner Gährung. J. Kachler. 411—415.

Copal von Angola und Zanzibar, weiss, roth, geschmolzen und ungeschmolzen. Erkennung und Bestimmung in Harzgemischen, s. Harze.

Coupier's Blau: Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 333, 340—341, 344, 346—348.
— Anwendung zur Sensibilisirung von Bromsilberplatten. J. M. Eder. 446, 453.
Crotonaldehyd: Über die Einwirkung von Chlor auf denselben, Einleitung. Mit Eis gekühlter und vor Licht geschützter Crotonaldehyd addirt zwei Atome Chlor. Wird dann weiter bei höherer Temp. Chlor eingeleitet, so entsteht α-β-Dichlorbutyrylchlorid. Eig. Zus. Überführung in α-β-Dichlorbuttersäure. Eig. Zus. Verhalten gegen Wasser, Ag- und Ba-Salz, Reactionen, Kritik der Angaben von Friedrich über α-β-Dichlorbuttersäure. Überführung derselben und des Dichlorbutyrylchlorids in Monochlorcrotonsäuren. α-β-Dichlorbuttersäuremethyläther. Theoretisches über die Bildung von Butyrchloral aus Acetaldehyd. S. Zeisel. 359—370.
Cyanide: s. Blausäure.
Cyanin: Anwendung zur Sensibilisirung von Bromsilberplatten. Entwicklung der mit solchen Platten hergestellten Bilder. Herstellung und Eigenschaften der Platten. J. M. Eder. 430—433, 435—436, 439, 443—446, 453.
Cyankalium: Einwirkung desselben auf Dinitroanilin, s. Dinitroanilin. E. Lippmann und F. Fleissner. 95—98.
Cynanchin: Zugehörigkeit zu den Cholesterinen (?). Friedrich Reinitzer. 607—608.
Cynanchocerin: Zugehörigkeit zu den Cholesterinen (?). Friedrich Reinitzer. 607—608.

D.

Dammar: Erkennung und Bestimmung in Harzgemischen, s. Harze.
Dextrine: s. Kohlehydrate.
Diäthylenditolyldiamin: Bildg. neben Äthylenditolyldiamin b. d. Einwirkg. v. Äthylenbromid auf Orthotoluidin, Trennung, Reinigung. Eig. Zus. gibt, bei der Destillation über Zinkstaub Indol. J. Mauthner und W. Suida. 231—233.
Diazoresorufin: Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum, J. M. Eder, 333, 343—344, 346—348.
Dibromäthansulfonsäure: (?) Bildg. vielleicht als Baryumsalz bei d. Einwirkg. v. Brom auf β-Propionsulfonsäure. Rudolf Andreasch. 170.
Dibromanisol: Bildg. aus symmetrischem Tribrombenzol und Natriummethylat. Eig. Zus. Fritz Blau. 630—636.
***m*-Dibrombenzol:** Einwirkg. v. Natrium in absolut ätherischer Lösung, s. Benzol.
***p*-Dibrombenzol:** Einwirkg. v. Natrium in absolut ätherischer Lösung, s. Benzol.
— Überführung in Monobromanisol, Hydrochinondimethyläther und Parabromphenol durch Natriummethylat. Fritz Blau. 627—630.

Dibrommethansulfonsäure: Bildg. b. d. Einwirkg. von Brom auf essigsulfonsaures Baryum, statt der erwarteten Bromessigsulfonsäure, Baryumsalz. Entstehungsgleichung. Rudolf Andreasch. 167—169.

Dibromphenol, symmetrisches: Bildg. aus symmetrischem Tribrombenzol, Eig. Zus. Überführung in Phloroglucin durch Kalischmelze. Fritz Blau. 630—633, 635—636.

α-Dichinolin: Zur Constitution desselben. Historisches. Eintheilung der Dichinolyle. Bei der Oxydation des α-Dichinolins mit K MnO_4 und Essigsäure erhält man eine Säure $C_{17}H_{12}N_2O_3$ (Kyklothraustinsäure), Chinaldinsäure, Oxyisocinchomeronsäure und Anthranilsäure; die erstere aus dem abgeschiedenen Mangandioxyd, die drei anderen aus der Lösung. Reinigung der Kyklothraustinsäure. Eig. Zus. Ca- und Ba-Salz; mit Essigsäureanhydrid liefert sie ein lactonartiges Anhydrid (Eig. Zus.), welches leicht in die Säure zurückverwandelt werden kann. Oxydation der Kyklothraustinsäure mit $KMnO_4$ in saurer Lösung zu Chinaldinsäure, α-Oxyisocinchomeronsäure u. Anthranilsäure, in alkalischer zu einer Säure $C_{15}H_{10}N_2O_7$ (Pyridanthrilsäure); Eig. Zus. Oxydation zu Isocinchomeronsäure und Anthranilsäure. Identificirung der Isocinchomeronsäure durch Eig., Analyse, Überführung in Nicotinsäure und Krystallform des sauren Ammonsalzes (Březina); directe Bildung derselben aus Kyklothraustinsäure. Abscheidung der α-Oxyisocinchomeronsäure durch Concentration der essigsauren Lösung; Eig. Zus. Verschiedenheit von Ammonchelidonsäure und α-Oxychinolinsäure. Salze (Ag, Ba), Überführung in α-Oxynicotinsäure. Eig. Zus. Silbersalz der letzteren. Unterschiede vor den bekannten Oxypyridincarbonsäuren, Überführung in α-Oxypyridin. α-Oxypyridin aus α-Oxyisocinchomeronsäure direct. Theoretisches. Abscheidung der Chinaldinsäure und Anthranilsäure. Trennung derselben mit Benzol. Eig. der Chinaldinsäure, Identificirung durch Analyse und Platindoppelsalz; Eig. des letzteren, Krystallform (Březina). Identificirung der Anthranilsäure. Ausbeute. Theoretisches: α-Dichinolin ist αPy—αPy-Dichinolyl; Formel der Kyklothraustinsäure und Pyridanthrylsäure. Oxydation des α-Dichinolins mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung zu Isocinchomeronsäure, Anthranilsäure und Pyridanthrylsäure. H. Weidel u. H. Strache. 280—307.

Dichinolin: Zur Kenntniss des Claus'schen Dichinolins. Historisches. Die aus Anilin und salzsaurem Chinolin entstehende Verbindung ist nicht Dichinolin, sondern Amidophenylchinolin. Eig. Zus. Dampfdichte, HCl-Salz, Platindoppelverbindung, Jodmethyladditionsproduct. Die Verbindung ist nicht identisch mit dem Amidophenylchinolin von v. Miller u. Kinkelin. Bei der Oxydation entsteht, entgegen den Angaben von Claus und du Mesnil, nicht Dipyridintetracarbonsäure, sondern ein Gemisch von drei Säuren, von denen eine Chinolinsäure ist. Darstellung des Amidophenylchinolins. G. Jellinek. 351—358.

Dichinolyl: Zur Kenntniss einiger Dichinolylverbindungen. Einleitung, Überführung des (Py_α—Py_α) Dichinolyls in eine Mono- und zwei Disulfosäuren durch Vitriolöl und SO_3. Mengenverhältnisse, unter denen die eine oder andere dieser Sulfosäuren als Hauptproduct entsteht. Trennung derselben. α (Py_α—Py_α) Dichinolylmonosulfosäure: Eig. K- und Cu-Salz; Verschmelzung mit Alkali zu α (Py_α—Py_α) Oxydichinolyl. Eig. des letzteren, Krystallform (Březina), Zus., K- und Pb-Verbindung, Acetylproduct, Verhalten zu Jodmethyl. (Py_α—Py_α) Dichinolyl-α-Disulfosäure: Identität mit der früher beschriebenen Disulfosäure. Eig. K- und Cu-Salz, Verschmelzung mit Ätzkali zu α-Dioxydichinolyl. Eig. Zus. des letzteren, Salzsäureverbindungen. Platindoppelsalz, Acetylproduct (Krystallform, Březina). (Py_α—Py_α) Dichinolyl-β-Disulfosäure: Eig. K- und Cu-Salz, Verschmelzung zu β (Py_α—Py_α) Dioxydichinolyl. Eig. Zus. des letzteren, Acetylproduct. Rückverwandlung aller drei Oxydichinolyle in (Py_α—Py_α) Dichinolyl. Überführung der α- in β-Disulfosäure. Stellungsfrage. Vorschrift zur Darstellung des (Py_α—Py_α)-Dichinolyls aus Chinolin und Natrium; als Nebenproducte entstehen ein Harz und Tetrahydrochinolin. Verlauf der Reaction. Doppelverbindung von (Py_α—Py_α) Dichinolyl und Tetrahydrochinolin. H. Weidel und M. Gläser. 308-330.

(Py_α—Py_α) **Dichinolyl:** s. α-Dichinolin und Dichinolyl.

(Py_α—Py_α) **Dichinolyl-α- und β-Disulfosäuren:** Entstehung aus dem Dichinolyl, Eig., K- und Cu-Salze, Überführung in die entsprechenden Dioxydichinolyle durch Kalischmelze; Überführung der α- in die β-Säure; Stellungsfrage. H. Weidel u. M. Gläser, 308–311, 317–326.

α-Dichinolylin: s. α-Dichinolin.

α (Py_α—Py_α)-**Dichinolylmonosulfosäure:** Entstehung aus dem Dichinolyl, Eig. K- und Cu-Salz. Überführung in Oxydichinolyl durch die Kalischmelze, Stellung der Sulfogruppe. H. Weidel und M. Gläser, 308—314, 326—330.

α-β-Dichlorbuttersäure: Darstellung aus α-β-Dichlorbutyrylchlorid. Eig. Zus. Ag- und Ba-Salz, Reactionen, Kritik der Angaben Friedrich's, Überführung in Chlorcrotonsäuren; Methyläther. S. Zeisel. 363—369.

α-β-Dichlorbutyraldehyd: Entstehung aus Crotonaldehyd, S. Zeisel, 360—361.

α-β-Dichlorbutyrylchlorid: Entstehung bei der Chlorirung von Crotonaldehyd. Eig. Zus. Überführung in α-β-Dichlorbuttersäure und Chlorcrotonsäuren, S. Zeisel. 359—364, 368.

Dichlorhydrin (symmetrisches): Einwirkg. v. Trimethylamin, Bildung v. Sepin- und Aposepinchlorid (s. diese). Ladislaus Niemilowicz. 249—254.

Dichtigkeit: s. auch Kritische Dichtigkeit.

Dihydrostrychnin (?), wahrscheinlich Bildg. b. Erhitzen v. Strychnin mit wässeriger Kalilauge. W. F. Löbisch und P. Schoop. 90—91.

Dimethoxylchinolin: Bildg. in der Kalischmelze des Papaveraldins. Eig. Constitution. Chloroplatinat. G. Goldschmiedt. 492—495.

Dimethoxylcinchoninsäure: Bildg. aus Papaverin. G. Goldschmiedt, 487.

α-β-Dimethylallylalkohol: s. Tiglylalkohol.

Dimethylprotocatechusäure: s. Veratrumsäure.

Dinitroamidophenol: Bildg. als Kalisalz b. d. Einwirkg. v. Cyankalium auf Dinitroanilin. Darst. Reinigung. Eig. Bildungsgleichungen. Zus. Salze (Kalium, Calcium, Quecksilber, Silber). Einwirkg. v. Alkalien. Bildung v. Dinitroresorcin. Constitution. E. Lippmann und F. Fleissner. 95—98.

Dinitroanilin: Einwirkg. v. Cyankalium auf dasselbe. Bildg. des Kaliumsalzes des Dinitroamidophenols. Darst. Reinigung. Eig. Bildungsgleichungen. Zus. Salze (Kalium, Calcium, Quecksilber, Silber), Verhalten gegen Alkalien. Bildg. v. Dinitroresorcin, das identisch ist mit dem von Benedikt dargestellten. Constitution dieser Verbindungen. Theoretisches. E. Lippmann u. F. Fleissner. 95—98.

***m-p*-Dinitroazobenzol** (?): s. Dinitroazobenzole.

***o-p*-Dinitroazobenzol:** s. Dinitroazobenzole.

Dinitroazobenzole, über drei neue: 1. beim Nitriren v. Orthonitroazobenzol erhalten. Darst. Eig. Zus. gibt b. reservirtem Abbau ein Diamidoazobenzol, bei völligem Abbau Paraphenylendiamin und wahrscheinlich Orthophenylendiamin, daraus Constitution als o-p-Dinitroazobenzol; 2. beim Nitriren der *p*-Nitroazobenzolsulfosäure erhalten. Darst. Eig. Zus. gibt beim Abbau zwei Diamine, davon eines *p*-Phenylendiamin ist. Constitution; 3. durch Nitriren v. Azobenzol in der Hitze. Eig. Zus. der bisher bekannten Dinitroazobenzole. J. V. Janovsky. 130—136.

Di-*p*-, Di-*m*-, *o-p*-, m-*p*-Dinitroaozobenzole: s. Dinitroazobenzole.

Dinitroresorcin: Bildg. beim Kochen von verdünnter wässeriger Kalilauge mit Dinitroamidophenol. Identität mit dem v. Benedikt dargestellten. Theoretisches. E. Lippmann u. F. Fleissner. 97—98.

Dinitrosodiphenylparaphenylendiamin, s. Diphenylparaphenylendiamin.

Dioxychinolin: Bildg. aus Papaverin? G. Goldschmiedt. 495.

Dioxychinolindimethyläther: s. Dimethoxylchinolin.

α- und β-Dioxy-(Py_α—Py_α)-dichinolyl: Entstehung aus den entsprechenden Dichinolyldisulfosäuren in der Kalischmelze. Eig. Zus. Salzsäureverbindungen und Platindoppelsalz der α-Verbindung. Acetylproducte (Krystallform der α-Verbindung. Březina) Rückverwandlung beider Dioxydichinolyle in (Py_α—Py_α)-Dichinolyl, Stellungsfrage. H. Weidel u. M. Gläser. 319—326.

Dioxycinchoninsäure: Bildg. aus Papaverin? G. Goldschmiedt. 495.

Dioxyvaleriansäure (?): Bildg. vielleicht bei d. Oxydation des Tiglinaldehyds neben Tiglinsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure und Methyläthylketon. Ad. Lieben u. S. Zeisel. 70—71.

Diphenyl: Bildg. aus Benzoylsuperoxyd. E. Lippmann. 522—524.

Diphenylamin: Über die Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Einleitung. Bei der Oxydation entstehen CO_2, Oxalsäure, eine flüchtige Substanz mit Isocyangeruch, ein braunes Harz und ein Körper $C_{18}H_{14}N_2$. Eig. Überführung in Chinon durch Oxydation. Durch Reduction wird er in einen Körper $C_{18}H_{16}N_2$ übergeführt, dessen Eigenschaften nur theilweise mit denen des Diphenylparaphenylendiamins von Calm stimmen, der aber mit $NaNO_2$ Dinitrosodiphenylparaphenylendiamin gibt. Wahrscheinlich ist er ein Gemenge von Diphenyl-p- und -o-Phenylendiamin und der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ das entsprechende Diphenylazophenylen. Der letztere entsteht auch durch Oxydation eines Gemenges von Anilin und Diphenylamin. Ernst v. Bandrowski. 375—382.

Diphenylazophenylen: Entstehung bei der Oxydation des Diphenylamins oder eines Gemisches desselben mit Anilin. Eig. Zus. Oxydation zu Chinon, Reduction zu Diphenylpara- und -orthophenylendiamin. E. v. Bandrowski. 375—378, 381—382.

Diphenylorthophenylendiamin: Entstehung bei der Reduction von Diphenylazophenylen? E. v. Bandrowski. 378—381.

Diphenyloxyd: s. Phenoläther.

Diphenylparaphenylendiamin: Entstehung durch Reduction von Diphenylazophenylen. Eig. Überführung in die Dinitrosoverbindung und Rückgewinnung aus derselben. E. v. Bandrowski. 378—381.

Dipropylphenylendiamin: Bildg. b. d. Einwirkg. v. nascirendem Wasserstoff auf Nitrosodipropylanilin-Cyanhydrin. A. Mandl. 103—104.

Dipyridintetracarbonsäure: Nichtentstehung aus Amidophenylchinolin (Dichinolin von Claus und du Mesnil). G. Jellinek. 356—357.

Di-o-tolyl-Harnstoff: Bildg. b. Erhitzen v. Oxal-o-toluidsaurem Baryum neben Indol. Eig. Zus. J. Mauthner u. W. Suida. 238—239.

Dixylylen: Bildg. aus m-Xylol durch Oxydation mit Benzoylsuperoxyd. Eig. Zus. E. Lippmann. 526—528.

Drachenblut: Erkennung u. Bestimmung in Harzgemischen, s. Harze.

E.

Echicerin: Zugehörigkeit zu den Cholesterinen (?). Friedrich Reinitzer. 607—608.

Echitin: Zugehörigkeit zu den Cholesterinen (?). Friedrich Reinitzer. 607—608.

Echtblau, s. Induline.

Eisensalze: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat. Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Eisensorten: Bestimmung des Mangans in denselben. R. Schöffel und E. Donath. 639—650.

Eiweiss: Über das Vorkommen desselben in der pflanzlichen Zellhaut, nebst Bemerkungen über den mikrochemischen Nachweis der Eiweiss-

körper. Einleitung und Historisches. Vergleichende Kritik der bisher üblichen Methoden zum Nachweise des Eiweises. Ausführliche Darlegung, dass keine für sich allein beweisend sei. Als relativ bestes Reagens wird das Millon'sche bezeichnet, welches aber vornehmlich nur Körper mit einfach hydroxylirtem aromatischem Kerne anzeigt, wie solche auch als Spaltungsproducte des Eiweiss (Phenol, Tyrosin) auftreten und welche auch in irgend einer Form im Eiweissmolecül enthalten sind. Millon's Reagens kann daher nur nach Ausschluss freier oder anderweitig gebundener einfach hydroxylirter aromat. Substanzen und des Vanillins (welches die Reaction auch gibt) als Eiweissreagens benützt werden. Neues Reagens auf Eiweiss: Alloxan. Durch letzteres werden Eiweisskörper namentlich in fester Form (schwieriger in Lösung) purpurroth gefärbt. Die Reaction ist wie die Millon'sche auch zum mikrochemischen Nachweise brauchbar. Höhere Temp. u. Anwesenheit von Ammoniak müssen ausgeschlossen sein. Freie Säuren verhindern die Reaction, Natronlauge dagegen lässt die Rothfärbung unverändert. Die Reaction tritt aber auch ein, wenn statt Eiweiss Tyrosin, Asparaginsäure, Asparagin etc. vorhanden sind, also wahrscheinlich überhaupt Körper, welche die Gruppe $—CH_2—CH(NH_2)—COOH$ enthalten. Diese Gruppe, welche sich auch in Spaltungsproducten des Eiweiss, also auch wohl in diesem selbst findet, scheint die Alloxanreaction zu bedingen. Um mit Hilfe der letzteren einen Schluss auf vorhandenes Eiweiss ziehen zu können, müssen daher die genannten Amidosäuren (durch Auslaugen od. Auskochen mit Wasser) entfernt werden. Eine Combination der Millon'schen und der neuen Reaction gibt unter Einhaltung der obengenannten Cautelen das sicherste Mittel, um Eiweiss mikrochemisch nachzuweisen. Fridolin Krasser. 673—697.

Eiweisskörper, über den mikrochemischen Nachweis derselben, siehe Eiweiss.

Elektrolyse: Über die Elektrolyse organischer Substanzen. II. Elektrolyse von Gemischen, welche Äthylalkohol enthalten. Historisches. Benützte Stromquellen, Apparate und Materialien. Mit Schwefelsäure versetzter absoluter Alkohol liefert unreinen (u. a. CO_2-hältigen) Wasserstoff, Aldehyd, Äthylschwefelsäure, Spuren von Essigäther und Harz; Theoretisches. Natriumäthylathältiger Alkohol liefert reinen Wasserstoff, Natriumcarbonat, Aldehydharz von Weidenbusch, Zimmtaldehyd (?), Aldehydharz von Götz. Eine gesättigte wasserfreie Lösung von Kaliumacetat in Äthylalkohol liefert in reichlicher Menge äthylkohlensaures Kalium, Wasserstoff, Äther, als secundäre Producte CO_2 und Essigäther. Es werden daher beide Bestandtheile einer Lösung zersetzt. Analog verhalten sich die Lösungen von Kaliumacetat in Methyl-, Propyl- und Butylalkohol. J. Habermann. 529—551.

Elektromotorische Verdünnungsconstante, s. Salzlösungen.

Elementaranalyse, organische: Unzuverlässigkeit der Kopfer'schen Verbrennungsmethode, Fehlerquellen der Verbrennung mit Kupferoxyd

und der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode in der Colchicingruppe. S. Zeisel. 573, 576, 577.

Elemi, Erkennung u. Bestimmung in Harzgemischen, s. Harze.

Eosin, s. Fluoresceïne.

Erythrosin: Anwendung zur Sensibilisirung von Bromsilberplatten, Herstellung, Eigenschaften u. Anwendungen derartiger Platten. J. M. Eder. 430—432, 435—436, 441—443, 450—452, 454.

Essigäther: Entstehung bei der Elektrolyse der Lösungen von H_2SO_4 oder Kaliumacetat in Alkohol. J. Habermann. 535, 548.

Essigsäure: Bildg. b. Schmelzen v. Hanfölsäure mit Ätzkali, neben Ameisensäure, Myristinsäure u. Azelaïnsäure. A. Bauer u. K. Hazura. 219 bis 221.

— s. Kaliumacetat.

Essigsulfonsäure: Bildg. b. d. Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsulfonsäure, statt der erwarteten Amidosäure. Rud. Andreasch. 167.

F.

Farbstoff, grüner, aus Paraoxybenzaldehyd und Dimethylanilin: s. Sensitogrün.

— — aus Toluylaldehyd: Sensibilisirende Wirkung desselben auf Bromsilbergelatineplatten. J. M. Eder. 453.

Farbstoffe, photometrische Versuche über die sensibilisirende Wirkung derselben auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen und Notizen zur orthochromatischen Photographie. Josef Maria Eder. 1—8.

— Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum (II). Einleitung. Verhalten des Coerulein S.; Herstellung der Platten, Anwendung farbiger Schirme. Verhalten rother Farbstoffe: Congo, Benzopurpurine, Benzopurpurin 4 B. Bordeau extra, Orange R., Rouge Suisse, α-Naphtolroth, Benzolazo-α-Naphtol, Säureorange, Orseilline, dann des Benzoazurins und Azoblaus; Einfluss der Constitution. Verhalten verschiedener Induline (Bleu Coupier, Violanilin, Nigrosin, Echtblau), des Galleïns, verschiedener grüner Farbstoffe der Malachitgrüngruppe, substituirter Fluoresceïne, der Chlornaphtalinsäure, verschiedener orangefarbiger Azofarbstoffe, des Diazoresorufins, verschiedener Azoblausorten, des Indophenols, Anthracenblaus und Naphtolgrüns. Bromkaliumzusatz zum Farbstoffbad vermindert die Empfindlichkeit der damit sensibilisirten Platten. Auch Bromkaliumzusatz zur Entwicklungsflüssigkeit wirkt verzögernd. Verschiebung der Sensibilisirungsmaxima gegenüber der der Absorptionsstreifen. Einfluss der Concentration des Farbstoffbades auf die Sensibilisirung. Photographie der weniger brechbaren Spectrum hälfte mit nicht sensibilisirten Bromsilberplatten und Chrysoïdinschirmen. J. M. Eder. 331—350.

Farbstoffe, grüne, aus Toluylaldehyd od. Methylsalicylaldehyd u. Dimethylanilin, aus Benzaldehyd und Methylamylanilin, aus Methyldiphenylamin und Benzotrichlorid: Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 342—343, 346—348.

Fett, Zucker und **Glycerin:** Über den Einfluss derselben auf die Ausscheidung der Harnsäure beim Menschen (s. Harnsäure). J. Horbaczewski und F. Kaněra. 105—120.

Flüssigkeitszustand, s. Isopyknen.

Fluoresceïne, substituirte: Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 343, 349.

Fluorwasserstoff: Erstarrung desselben und des Phosphorwasserstoffes, Verflüssigung und Erstarrung des Antimonwasserstoffes. Fluorwasserstoff erstarrt in Glas- oder Bleiröhren, welche in flüssiges Äthylen getaucht sind; Schmelzp. Phosphorwasserstoff aus PH_4J und Kalilauge erstarrt nicht in fester Kohlensäure und Äther, wohl aber in flüssigem Äthylen. Antimonwasserstoff lässt sich flüssig und fest erhalten, zersetzt sich aber schon bei sehr niedriger Temperatur. K. Olszewski. 371—374.

G.

Galleïn: Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonenspectrum. J. M. Eder. 342.

Gaszustand, s. Isopyknen.

Gläser, farbige: Anwendung bei der Photographie d. Spectrums. J. M. Eder. 333—334.

Glas: Lichtabsorption in verschied. Sorten farbigen Glases. J. M. Eder. 435—436, 453.

Glucose, s. Traubenzucker.

Glycerin, Zucker und **Fett:** Über den Einfluss derselben auf die Ausscheidung der Harnsäure beim Menschen (s. Harnsäure). J. Horbaczewski und F. Kaněra. 105—120.

Guanin: Über die Reaction, welche dasselbe mit Salpetersäure und Kali gibt. Der beim Eindampfen von Guanin mit Salpetersäure erhaltene gelbe Rückstand wird beim Erhitzen mit Ätzkali erst roth, dann purpurfarben, schliesslich rein indigoblau. Der blaue Körper ist bei Ausschluss von Feuchtigkeit beständig, wird aber durch Spuren von Wasserdämpfen in den gelben Körper zurückverwandelt, wobei obige Farben in umgekehrter Reihe auftreten. Ernst v. Brücke. 617—620.

Gummigutt: Erkennung und Bestimmung in Harzgemischen (s. Harze).

H.

Hanfölsäure: Untersuchungen über dieselbe. Historisches. Zweck der Arbeit. Darst. Eig. Zus. der Hanfölsäure. Verhalten derselben gegen schmelzendes Kali, Bildung von Ameisensäure, Essigsäure, Myristin-

säure und Azelaïnsäure (Lepargylsäure). Oxydation der Hanfölsäure, a) mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Wasser, vorwiegend Bildung von Azelaïnsäure neben niederen Fettsäuren (u. a. Buttersäure), b) mit Permanganat bei Ausschluss von Wasser, ebenfalls Bildung von Azelaïnsäure, c) mit Braunstein und Schwefelsäure, d) mit Wasserstoffsuperoxyd, in beiden Fällen Bildg. von Azelaïnsäure, e) mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, Bildung von etwas Buttersäure und Azelaïnsäure und vornehmlich einer neuen, Sativinsäure genannten Verbindung, die durch Zusammentritt von 2 Mol. einer vierfach hydroxylirten Fettsäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden gedacht werden kann: $2\ C_{16}H_{32}O_6 = H_2O + C_{32}H_{62}O_{11}$, daneben bildet sich ein zweiter schwerlöslicher Körper, dessen Analysen ihn wahrscheinlich als aus 2 Mol. einer Trioxyfettsäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden hinstellen. Trennung d. Sativinsäure von den Nebenproducten. Eig. Zus. Salze (Kalium, Natrium, Baryum). Theoretisches über die Constitution d. Hanfölsäure. A. Bauer und K. Hazura. 216—229.

— Überführung in ein Tetra- und Hexabromproduct, daraus Correctur der alten Formel $C_{16}H_{28}O_2$ in $C_{18}H_{32}O_2$, welch' letztere schon v. Peters für die Leinölsäure erwiesen wurde. K. Hazura. 638.

Harn, Nachweis des Zuckers im normalen menschlichen Harn und Unterscheidung dieses von diabetischem mit Hilfe der Reactionen von α-Naphtol, respective Thymol und Schwefelsäure auf Zucker (s. auch Zuckerreactionen). Hans Molisch. 205—207.

Harnsäure: Über den Einfluss von Glycerin, Zucker und Fett, auf die Ausscheidung der Harnsäure beim Menschen. Einleitung. Historisches. Beschreibung der Versuche. Analytische Belege. Versuchsresultate. Schlüsse. J. Horbaczewski und F. Kaněra. 105—120.

Harnstoff, s. Di-o-Toluid-Harnstoff.

Harze: Quantitative Reactionen zur Ausmittlung einiger derselben. Einleitung. Allgemeines. Bestimmung von gewissen Constanten. 1. Säurezahl, 2. Köttstorfer Zahl, 3. Jodzahl, welche Schlüsse auf die Reinheit der Harze ziehen und bei Gemengen, wenn diese nicht allzuhoch zusammengesetzt sind (bei mehr als 3 Harzen wird die Bestimmung unsicher) auch die Mischungsverhältnisse, ohne die Trennung wirklich durchzuführen, berechnen lassen. Erfordernisse. Ausführung der einzelnen Bestimmungen. Tabelle für die drei Constanten, und zwar folgende Harze berücksichtigend: Colophonium, Sandarac, Benzoë, Storax, Copal von Angola (weiss und roth, geschmolzen und ungeschmolzen), Copal von Zanzibar (geschmolzen und ungeschmolzen), Gummigutt, Venetianischer Terpentin, Schellack (braun, orange), Mastix, Dammar, Elemi, Drachenblut, Bernstein (geschmolzen u. ungeschmolzen), Asphalt. Untersuchung von Harzlösungen. Tabellen für die ebengenannten Constanten und dieselben Harze, wenn sie durch Wasserdampf aus ihren Lösungen abgeschieden wurden. Tabellen zur qualita-

tiven Bestimmung der Harze mit Hilfe von Lösungsmitteln, und zwar Alkohol, Äther, Methylalkohol, Amylalkohol, Benzol, Petroleumäther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl. Untersuchung v. Harzgemischen mit Hilfe der vorstehenden Methoden und Behelfe. Beispiele, Tabelle für Säure- und Verseifungszahlen nach Kremel. M. v. Schmidt und F. Erban. 655—672.

Hemipinsäure: Bildung aus Papaverin. G. Goldschmiedt. 487.

Hexabromhanfölsäure, s. Hanfölsäure.

Hydrazobenzol, Einwirkung von Acetessigäther, resp. Acetondicarbonsäureäthyläther auf dasselbe. In beiden Fällen Bildung desselben Phenylmethyloxychinizins (s. dieses). Hugo v. Perger. 193—197.

Hydrazoverbindungen: Über die Einwirkung von Acetessigäther und Acetondicarbonsäuren-Ester auf dieselben. Historisches. 1. Hydrazobenzol und Acetessigäther (1 : 1·5 — 2 Mol.) bei 120°, 4—5 Stunden erhitzt, liefern als Hauptproduct einen Körper: Az-Phenyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizin. Darst. Reinigung. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Constitution. 2. Hydrazobenzol und Acetondicarbonsäureäthyläther in denselben Mengenverhältnissen und unter denselben Bedingungen erhitzt, liefern nach Behandlung der Schmelze mit HCl und Erhitzen der resultirenden Masse im Ölbade unter CO_2-Entwicklung dasselbe Phenylmethyloxychinizin. Theoretisches. Hugo v. Perger. 191—197.

Hydrocarotin: Über Hydrocarotin und Carotin. Historisches. Darstellung beider. Hydrocarotin ist ein Cholesterin, aber nicht mit Hesse's Phytosterin identisch. Eig., Reactionen. Acetat, Benzoat. Gehalt der Möhren an Hydrocarotin. Einwirkung von Brom; Eig. des Bromderivats; dasselbe lässt sich nicht in Carotin überführen. Beziehungen zwischen Hydrocarotin und Carotin. Theoretisches über Carotin; Verbreitung im Pflanzenreich, Identität mit Solanorubin, Beziehung zum Chlorophyll. Allgemeines über Cholesterine. Friedrich Reinitzer. 597—608.

Hydrochinondimethyläther: Bildung aus Paradibrombenzol. Fritz Blau. 627—628.

I.

Indol, (?) Bild. b. d. Einwirkung v. schmelzendem Kali auf Strychnin neben Chinolin, Buttersäure und Harz. W. F. Loebisch und P. Schoop. 91—92.

— zur Gewinnung desselben aus Derivaten des Orthotoluidins. Historisches. Während Phenylglycocoll, seine Ester und Amid nur Spuren von Indol bei der Destillation mit Zinkstaub liefern, geben sein Anilid, sowie Tartranilid und Succinanilid etwas mehr davon, während reichliche Mengen von Indol aus Acetylorthotoluidin, Polyformtoluid, Tolylglycocoll, Äthylenditolyldiamin, Diäthylenditolyldiamin Oxal-o-Toluid und bes. aus Oxal-Toluidsäure entstehen. — Äthylenditolydiamin, Bildung b. d. Einwirkung von Äthylenbromid auf Orthotoluidin (1 : 2) neben

Diäthylenditolyldiamin Trennung. Darst. Eig. Zus. der beiden Substanzen, von ersterer auch Sulfat u. Platindoppelsalz. Beide liefern b. d. Destillation mit Zinkstaub Indol. Oxal-o-Toluid b. Erhitzen von Orthotoluidin mit Oxalsäureäthylester. Darst. Eig. Zus. Giebt mit Zinkstaub Indol. Oxal-o-Toluidsäure, Bildg. b. d. Einwrkg. von äthyloxalsaurem Kalium auf Ortho-toluidin bei 180°—190°. Reinigung Eig. Zus. Salze (Calcium, Baryum, Silber). Gibt für sich, besser als Kalium-, noch besser als Baryumsalz mit Zinkstaub erhitzt Indol, in letzterem Falle neben Di-o-tolylharnstoff. Identificirung des gewonnenen Indols. J. Mauthner u. W. Suida. 230—240.

— Überführung eines Indolderivats in Carbazol? W. F. Loebisch und P. Schoop. 616.

Indophenol: Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 345.

Induline: Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum, Absorptionsspectrum derselben. J. M. Eder. 334, 338—342, 349.

— einige bewirken, dass Bromsilberplatten trotz verminderter Empfindlichkeit schärfere Spectrumphotographien liefern. J. M. Eder. 430.

Isoamylphosphinsäure: s. Amylphosphinsäure.

Isobernsteinsäure: Löslichkeitsbestimmung des Calcium- u. Baryumsalzes in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Zygmunt Napoleon Micyński. 269—272.

Isobutyrphosphinsäure: Darst. aus Oxyisobutyrphosphinsäure mit Jodwasserstoff. Identität mit A. W. Hofmann's Säure. Wilhelm Fossek. 27.

Isocinchomeronsäure: Entstehung bei der Oxydation der Pyridanthrylsäure, Kyklothraustinsäre und des (Py_α—Py_α)-Dichinolyls. H. Weidel u. H. Strache. 290—292, 305—306.

Isopyknen: Über die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustand der Materie durch die Isopyknen. Unzulänglichkeit der Darstellung der Beziehungen zwischen Flüssigkeits- und Gaszustand durch die Isothermen. Definition der Isopyknen. Isopyknen der Kohlensäure auf Grund der Clausius-Sarrau'schen Gleichung. Unrichtigkeit derselben in der Nähe des Verflüssigungs-, bzw. kritischen Punktes. Discussion der Beobachtungen über die Dichte der flüssigen Kohlensäure unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes. Wahrer Verlauf der Isopyknen in der Nähe des Verflüssigungs-, bzw. kritischen Punktes. Festsetzung der Grenzen des Flüssigkeits- und Gaszustandes auf Grund der Zusammendrückbarkeit und Wärmeausdehnung; Unrichtigkeit des üblichen Begriffs der kritischen Temperatur. Erklärung der Erscheinungen des kritischen Zustandes: Verschwinden des Meniscus und Verlauf der Isotherme. Die Verdampfungswärme oberhalb der kritischen Temperatur ist nicht null. Verschiedenheit der Dichte der Flüssigkeit und des Gases bei der kritischen Temperatur. Begriff der kritischen Dichte und kritischer Isopykne. Ungenauigkeit

der Bestimmung der kritischen Temperatur. Unrichtigkeit einiger Sätze von Cailletet, van der Waals und Kundt. Discussion der Versuche von Hannay und Hogarth über die Löslichkeit von festen Körpern in Gasen. Bestätigung des Nachweises von Stefan über den continuirlichen Übergang zwischen Flüssigkeit und Dampf bei Anwesenheit eines Meniscus. S. v. Wroblewski. 383—405.

Isothermen: Unzulänglichkeit derselben für die Darstellung der Beziehungen zwischen Flüssigkeits- und Gaszustand. Discussion des Verlaufs der Isothermen in der Nähe der kritischen Temperatur. S. v. Wroblewski. 383—397.

K.

Kaliumacetat: Elektrolyse seiner Lösungen in Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylalkohol. J. Habermann. 541—551.

Kaliumpermanganat: Über die Einwirkung desselben auf unterschwefligsaures Natron. Nachweis, dass letzteres nur in alkalischer, nicht aber in neutraler Lösung vollständig oxydirt wird. Unhaltbarkeit des Satzes, dass bei Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Lösungen oxydirbarer Körper unter Ausschluss freier Mineralsäuren vollständige Oxydation eintritt und dass die unter diesen Umständen erhaltenen Manganniederschläge eine constante Zusammensetzung besitzen. M. Hönig und E. Zatzek. 48–52.

— Über die Einwirkung desselben auf unterschwefligsaures Natron. Nachweis, dass letzteres Salz auch in neutraler Lösung unter geeigneten Umständen vollständig in Sulfat übergeführt werden kann. Ferner Nachweis, dass bei Kochhitze aus Kaliumpermanganat durch oxydirbare Körper die Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$ gebildet wird, welche widerstandsfähig und durch Waschen mit kaltem und heissem Wasser nicht zersetzbar ist. Bildungsgleichung. M. Gläser. 651—654.

Kobaltglas: Anwendung bei der Photographie des Spectrums. J. M. Eder 334.

Kobaltsalze: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat, Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Kohlehydrate: Zur Kenntniss derselben. Die Ätherschwefelsäuren, welche durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Cellulose, Stärke oder Traubenzucker entstehen, zerfallen mit Alkohol in Äthylschwefelsäure und Dextrine von der Formel $C_6H_{10}O_5$. Analysen und optisches Drehungsvermögen derselben. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Cellulose wurde bei verschiedenen Temperaturen unter sonst genau gleichen Versuchsbedingungen studirt, die bei sehr niedriger Temperatur erhaltenen Äthersäuren scheiden sich sehr bald gelatinös aus der alkoholischen Lösung ab, die bei höherer Temperatur erhaltenen langsamer, in Kugelform, die Kugeln sind umso kleiner, je höher die Temperatur. Die den Ätherschwefelsäuren entsprechenden Kohlehydrate bilden eine

Reihe, in der mit steigender Reactionstemperatur die Wasserlöslichkeit und das Drehungsvermögen zu-, die Kupferoxydreduction abnimmt. Die Producte mit dem kleinsten Drehungsvermögen geben blaue Jodreaction und dürften mit dem Amyloïd identisch sein. Cellulose hat wahrscheinlich kein Drehungsvermögen. Die Producte mit dem nächst höheren Drehungsvermögen geben violette bis rothe Jodreaction und sind als „lösliche Cellulose“ (analog der löslichen Stärke) aufzufassen. Die ferneren Producte sind wirkliche Dextrine. Verhalten desselben gegen Diastase. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Stärke wurde wie bei der Cellulose untersucht, die Formen der entstandenen Producte sind die gleichen. Das Drehungsrermögen nimmt mit steigender Entstehungstemperatur ab, das Kupferoxydreductionsvermögen, (welches allen Stärkedextrinen eigenthümlich ist) wie bei den Cellulosederivaten mit abnehmendem Drehungsvermögen zu. Verhalten gegen Diastase. Analoge Dextrine liefert die Einwirkung von Schwefelsäure auf Traubenzucker. Theoretisches. Stärke und Cellulose sind als sehr complexe Moleküle aufzufassen, die bei der Einwirkung der Schwefelsäure in einfachere zerfallen. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Traubenzucker bewirkt bei niederer Temperatur Wasserabspaltung und Condensation; das Condensationsproduct zerfällt bei höherer Temperatur in einfachere Dextrinmoleküle. Die Enddextrine aus Cellulose, Stärke und Traubenzucker sind identisch. M. Hönig und St. Schubert. 455—483.

Kohlensäure: Isopyknen derselben, Unrichtigkeit der Clausius-Sarrau 'schen Zustandsgleichung in der Nähe des Verflüssigungs-, bezw. kritischen Punktes, Dichte der flüssigen Kohlensäure unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes, Compressibilität derselben und Ausdehnung durch die Wärme. S. v. Wroblewski. 384—394.

— Entstehung bei der Elektrolyse organischer Substanzen. J. Habermann. 529—551.

Kohlenstoff und Wasserstoff, Bestimmung derselben mittelst Kupferoxydasbest. Historisches, Beschreibung des Verfahrens, Beleganalysen. E. Lippmann u. F. Fleissner. 9—19.

Kohlenwasserstoff C_{14} H_{12}: Entstehung aus Toluol mit Benzoylsuperoxyd. Eig., Zus., Constitution, Oxydation zu Benzoesäure. E. Lippmann. 524—526.

— C_{16} H_{16}, s. Dixylylen.

Kopfersche Verbrennungsmethode, s. Elementaranalyse.

Koprinchlorid: Bildg. b. d. Einwirkung v. Trimethylamin auf Monochloraceton. Darst. Reinigung. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Golddoppelsalz (Krystallform des letzteren) Constitution. Ladislaus Niemilowicz. 242—249.

— — Physiologische Wirkungen desselben. S. Exner. 247—249.

— — Golddoppelsalz, Kryst. Best. E. Palla. 245—246.

Kritische Dichtigkeit: Definition derselben. S. v. Wroblewski. 400.

Kritische Isopykne: Definition derselben. S. v. Wroblewski. 400.
Kritische Temperatur: Unrichtigkeit des üblichen Begriffs derselben. Erklärung der bei derselben auftretenden Erscheinungen. Unsicherheit ihrer Besimmung. S. v. Wroblewski. 391—402.
Krystallform von: Aposepin-Platinchlorid 252 (E. Palla). Chinaldinsäure salzsaure Platindoppelverbindg. 301 (A. Březina). Diacetyl-α-Dioxy-(Py_α-Py_α-) Dichinolyl 322 (A. Březina). Koprinchlorid-Goldchlorid 245 (E. Palla). Nitrosodipropylanilin 100—101 (E. Palla). Nitrosodipropylanilin-cyanhydrin 102—103 (E. Palla). α-Oxydichinolyl (Py_α-Py_α) 314 (A. Březina). Oxyoenanthyl-Phosphinsäure 28 (v. Zepharovich). Oxypropyl-Phosphinsäure 30 (v. Zepharovich). Papaveraldinäthylbromid 492 (H. v. Foullon). Papaveraldinmethyljodid 490 (H. v. Foullon). Papaverin benzoesaures 508 (H. v. Foullon). Papaverin salicylsaures 510 (H. v. Foullon). Papaverincadmiumchlorid 513 (H. v. Foullon). Papaverindijodid, jodwasserstoffsaures 511 (H. v. Foullon). Papaverinzinkchlorid 514 (H. v. Foullon). Tetrahydropapaverinchlorhydrat 498 (H. v. Foullon).
Kupferoxyd-Asbest: Über Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mittelst desselben. E. Lippmann u. F. Fleissner. 9—19.
Kupferoxydulglas: Anwendung bei der Photographie der Spectrums. J. M. Eder. 333—334.
Kupfersalze: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat, Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.
Kyklothraustinsäure: Entstehung bei der Oxydation des (Py_α-Py_α) Dichinolyls mit $KMnO_4$ in saurer Lösung, Eig., Zus., Ca- und Ba-Salz, Überführung in ein lactonartiges Anhydrid durch Essigsäureanhydrid, Rückbildung daraus, Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung zu Chinaldinsäure, α-Oxyisocinchomeronsäure und Anthranilsäure, in alkalischer zu Pyridanthrylsäure oder Isocinchomeronsäure, Constitution. H. Weidel u. H. Strache. 283—291, 304—306.
Kynurin: Entstehung bei der Oxydation des Cinchonins, Z. H. Skraup. 518.

L.

Leinölsäure: Über dieselbe. Darstellung. Eig. Zus. Sie hat die Formel $C_{18}H_{32}O_2$. Durch JH und Phosphor wird sie in Stearinsäure übergeführt. Barytsalz. Oxydation. Karl Peters. 552—555.
— Überführung derselben durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat in Linusinsäure. Eig. Zus. der letzteren Formel der Leinölsäure. K. Hazura. 637—638.
Lepargylsäure, s. Azelaïnsäure.
Leuchtgas: Spectrum des brennenden (s. auch Bunsen'scher Gasbrenner). J. M. Eder. 429 (Anmerkung) 454.
Linusinsäure: Bildg. b. d. Oxydation der Leinölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Eig. Zus. K. Hazura. 637—638.

Löslichkeit: Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Säuren und Salze der Oxalsäurereihe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen (s. auch Oxalsäurereihe). Zygmunt Napoleon Miczyński. 255—272. — Discussion der Versuche von Hannay und Hogarth über die Löslichkeit fester Körper in Gasen. S. v. Wroblewski. 404.

Lupine: Nachweis, dass in derselben ein verzuckernd wirkendes Enzym nicht mit Sicherheit anzunehmen sei, wohl aber eine geringe Menge von Stärkmehl vorkomme. J. Stingl u. Th. Morawski. 185.

M.

Magnesiumlicht: Photographie seines Spectrums. J. M. Eder. 454.

Magnesiummanganoxalat, s. Manganmagnesiumoxalat.

Malonsäure: Löslichkeitsbestimmungen ders. sowie des Calcium- u. Baryumsalzes in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Zygmunt Napoleon Miczyński. 258—263.

Mangan: Über die volumetrische Bestimmung desselben. Einleitung. Historisches. Verfahren von Volhard, Verfahren von Meineke, zweckmässige kleine Abänderungen, bes. Einführung der arsenigen Säure statt Antimonchlorür zum Zurücktitriren des überschüssigen Chamäleons, Beschreibung des Verfahrens. Beispiele. Rud. Schöffel u. Ed. Donath. 639—650.

Manganhyperoxyd: Verbindung mit Manganoxydul. R. Schöffel und E. Donath. 643 (Anm.).

Manganmagnesiumoxalat: Vorkommen im Cambialsaft der Fichte. J. Kachler. 414—415.

Manganoxydul: Verbindung mit Manganhyperoxyd. R. Schöffel und E. Donath. 643 (Anm.).

Mangansalze: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat, Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Mannit: Über Mannit im Cambialsaft der Fichte. Literatur über zuckerartige Körper aus Nadelhölzern. Fichtencambialsaft, der vor der Aufarbeitung längere Zeit gestanden war, enthielt neben Traubenzucker, Manganmagnesiumoxalat und Harzen Mannit. Eig. Krystallform desselben. Schmlzp. des Nitromannits. Frischer Fichtencambialsaft lieferte Coniferin, Manganmagnesiumoxalat und einen reducirenden Zucker in geringerer Menge als alter Saft. J. Kachler. 410—415.

Mastix: Erkennung und Bestimmung in Harzgemischen, s. Harze.

Metaamidobenzoesäure: Überführung in *m*- und ana-Chinolinbenzcarbonsäure mittelst der Glycerinsynthese. Zd. H. Skraup u. Ph. Brunner. 519—520.

Metachinolinbenzcarbonsäure, s. *m*-Chinolinbenzcarbonsäure.

Metatoluchinolin, s. *m*-Toluchinolin.

Metaxylol, s. Xylol.

Methandisulfonsäure: Bildg. als Baryumsalz b. d. Einwirkg. v. Natriumamalgam auf chlormethandisulfonsaures Baryum in salzsaurer Lösung. Rudolf Andreasch. 174.

Methoxyl: Zum quantitativen Nachweis desselben. Einfluss unreiner Jodwasserstoffsäure auf die Methoxylbestimmung. Modification der Methode für leichtflüchtige Verbindungen. Anwendung zur Werthbestimmung des Methylalkohols. Anwendbarkeit zur Bestimmung von Äthoxyl. Unbrauchbarkeit der Methode bei schwefelhältigen Verbindungen. S. Zeisel. 406—409.

Methyläthyläthol, s. Amylalkohol aus Tiglinaldehyd.

Methyläthylcarbincarbinol, s. Amylalkohol aus Tiglinaldehyd.

Methyäthylessigsäure, s. Valeriansäure aus Amylalkohol, der durch Reduction des Tiglinaldehyds gebildet wird.

Methyläthylketon: Bildg. bei d. Oxydation des Amylalkohols, der durch Reduction des Tiglinaldehyds entstanden war. Eig. Zus. Oxydation, Bildg. v. Essigsäure. Entstehung des Ketons auch wahrscheinlich b. d. Oxydation des Tiglinaldehyds. Ad. Lieben u. S. Zeisel. 62—64, 70.

Methyläthyloxyessigsäure, s. Oxyvaleriansäure.

Methylalkohol: Technische Werthbestimmung desselben. S. Zeisel. 408.

— Elektrolyse einer Auflösung v. Kaliumacetat in demselben. J. Habermann. 549—550.

— Bildung bei der Überführung von Colchicin in Colchicein. S. Zeisel. 586—588.

Methylkohlensäure: Darstellung ihres Kalisalzes durch Elektrolyse einer methylalkoholischen Lösung von Kaliumacetat. Eig. J. Habermann. 549—550.

Monobromanisol: Bildung aus Paradibrombenzol. Fritz Blau. 627—628.

Monobromazobenzol: Bildg. b. d. Einwirkg. von etwas mehr als der theoretischen Menge v. Brom auf Azobenzol in Eisessig. Darst. Eig. Zus. Trennung v. einem mitgebildeten, noch nicht näher untersuchten Bromazobenzol. J. V. Janovsky. 137—138.

Monobrombenzol: Umsetzung mit Natriummethylat (s. auch Brombenzole). Fritz Blau. 622—627.

Monobromfluorescein, s. Fluorescein.

Monobromresorcindimethyläther: Bildung aus Tribrombenzol u. Natriummethylat. Fritz Blau. 630—636.

Monochloraceton: Einwirkg. v. Trimethylamin. Bildg. v. Koprinchlorid. (s. dieses.) Ladislaus Niemilowicz. 242—249.

Monochlor(iso)amylphosphinsäure: Bildg. aus dem Trichlorid, sowie aus dem Äthyläther der Chlorphosphinsäure durch Wasser. Eig. Zus. Ca-Salz. Constitution. Wilhelm Fossek. 23—25.

Monochlorcrotonsäuren: Entstehung aus α-β-Dichlorbuttersäure u. deren Chlorid. S. Zeisel. 367—368.

Monohydroxy-phenanthrenchinonphosphinsäure: Darst. Eig. Constitution, neutrales Calciumsalz. Einwirkg. v. Kaliumpermanganat. Bildg. von

Phosphorsäure u. Phenanthrenchinon. Einwirkg. v. Bromwasser. Oxydation. Bildg. eines bromhaltigen Körpers. Wilhelm Fossek. 36—39.

Mononitroazobenzol (neu) entsteht bei der Nitrirung v. Azobenzol in Eisessig. Darst. Eig. Zus. gibt beim reservirten Abbau Anilin u. Orthophenylendiamin, daraus Constitution als Orthonitroazobenzol. J. V. Janovsky. 128—130.

Mononitroazobenzole: Zusammenstellung u. Eig. der zwei bekannten, *p*- u. *o*-Nitroazobenzol. J. V. Janovsky. 135.

Myristinsäure: Bildg. bei Schmelzen von Hanfölsäure mit Ätzkali (neben Ameisensäure, Essigsäure und Azelainsäure) als Hauptproduct. A. Bauer u. K. Hazura. 219—220.

N.

α-Naphtol u. Schwefelsäure, Reagentien auf Zucker (s. Zuckerreactionen) Hans Molisch. 198—201.

Naphtolgrün: Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 345.

α-Naphtolroth (α-Oxy-Azonaphtalin): Absorptionsspectrum. Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 334—338.

Natrium: Einwirkung desselben auf einige Bromsubstitutionsproducte des Benzols (s. auch Benzol). Guido Goldschmiedt. 40—47.

Natriumäthylat: Elektrolyse seiner alkoholischen Lösung, J. Habermann. 538—541.

— Versuche über die Einwirkung desselben auf einige Brombenzole (s. auch Brombenzole). Fritz Blau. 621—636.

Natriumthiosulfat: Über die Anwendung desselben an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange der qualitativen chemischen Analyse. Verhalten gegen Säuren, Sauerstoff und Metallsalze (s. auch qualitative Analyse). G. Vortmann. 418—428.

— s. unterschwefligsaures Natron.

Natron, unterschwefligsaures: Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf dasselbe. M. Hönig u. E. Zatzek. 48—52.

— Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf dasselbe (s. Kaliumpermanganat). M. Gläser. 651—654.

Nickelsalze: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat. Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Nigrosin, s. Induline.

***o*-Nitroazobenzol,** s. Mononitroazobenzol.

— s. Mononitroazobenzole.

***p*-Nitroazobenzol,** s. Mononitroazobenzole.

Nitroazokörper und Bromsubstitutionsproducte des Azobenzols: Über dieselben (s. Azobenzol). J. V. Janovský. 124—138.

Nitrobenzylfluoresceïn, s. Fluoresceïne.

Nitromannit: Schmlzp. J. Kachler. 414.

Nitrosodipropylanilin: Über das Cyanhydrin desselben. Darst. des Nitrosopropylanilins. Reinigung. Eig. Krystallform. Zus. Platindoppelsalz. Einwirkung von Cyankalium in alkoholischer Lösung beim Kochen. Bildung des Cyanhydrins. Reinigung. Eig. Krystallform. Zus. Einwirkung von nascirendem Wasserstoff. Bildung von Dipropylphenylendiamin und Ammoniumformiat. Zersetzungsgleichung. Constitution. A. Mandl. 99—104.

— Kryst. Best. Eduard Palla. 100—101.

Nitrosodipropylanilin-Cyanhydrin: Kryst. Best. Eduard Palla. 102—103.

Nitrostrychnin: Bildung bei der Behandlung von Xanthostrychnol mit Salzsäure unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser. W.F. Löbisch und P. Schoop. 79—80.

O.

Oberflächenspannung: Discussion der Möglichkeit, dieselbe auf Null zu bringen. S. von Wroblewski. 403—404.

Ölsäuren, trocknende, über dieselben: Reclamation, Mittheilung, dass durch Oxydation der Leinölsäure in alkalischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat eine neue Säure, die Linusinsäure, erhalten wurde. Eig. Zus. Überführung der Hanfölsäure in ein Tetra- und ein Hexabromproduct, daraus Correctur der alten Formel in $C_{18}H_{32}O_2$, welch' letztere von Peters auch für die Leinölsäure als die richtige nachgewiesen wurde. K. Hazura. 637—638.

Önanthylphosphinsäure: Darst. bei der Reduction der Oxysäure mittelst Jodwasserstoff. Eig. Zus. Wilhelm Fossek. 29.

Orange R.: Absorptionsspectrum, Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 334—338.

Organische Substanzen: Über die Elektrolyse desselben (s. auch Elektrolyse). J. Habermann. 529—551.

Orseilline: Absorptionsspectrum. Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 335, 346—348.

Orthotoluidin, zur Gewinnung von Indol aus Derivaten desselben (s. Indol). J. Mauthner u. W. Suida. 230—240.

Oxalsäure: Löslichkeitsbestimmungen in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Historisches und eigene Versuche. Zygmunt Napoleon Miczyński. 255—258.

— Entstehung bei der Oxydation des Diphenylamins. E. v. Bandrowski. 375—376.

— s. auch Manganmagnesiumoxalat.

Oxalsäurereihe: Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Säuren und Salze derselben in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Einleitung. Bestimmung nach der v. Raupenstrauch angewendeten Methode

(Monatshefte 1885, pag. 563), u. zw. nach der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode, Oxalsäure, Malonsäure u. malonsaures Calcium u. Baryum, Bernsteinsäure u. bernsteinsaures Calcium u. Baryum. Isobernsteinsaures Calcium u. Barium. Zygmunt Napoleon Miczyński. 255—272.

Oxal-*o*-Toluid: Darst. aus Oxalsäureäthylester b. Erhitzen mit Orthotoluidin. Reinigung. Eig. Zus. gibt mit Zinkstaub erhitzt Indol. J. Mauthner u. W. Suida. 231, 233—234.

Oxal-*o*-Toluidsäure: Bildung bei der Einwirkung von äthyloxalsaurem Kalium auf Orthotoluidin, Reinigung. Eig. Zus. Salze (Calcium, Baryum, Silber). Gibt beim Erhitzen für sich oder als Kalium-, besser als Baryumsalz reichlich Indol neben Di-*o*-tolyl-Harnstoff. Trennung beider Körper. J. Mauthner u. W. Suida. 231, 234—240.

Oxyäthylphosphinsäure: Darst. Eig. Zus. Calciumsalz. Wilhelm Fossek. 31—33.

Oxyamylphosphintrichlorid: Darst. Eig. Zus. Überführung in den neutralen Äthyläther der Chlorphosphinsäure und weiterhin in Monochloramylphosphinsäure. Wilhelm Fossek. 22—24.

α-Oxy-Azonaphtalin, s. α-Naphtolroth.

Oxybenzylphosphinsäure: Darst. Eig. Zus. Baryumsalz, neutrales und saures. Überführung durch Brom in Parabrombenzoësäure. Wilhelm Fossek. 34—35.

Oxychinizin, s. Phenylmethyloxychinizin.

α-Oxy-(Pyα-Pyα)-Dichinolyl: Entstehung aus Dichinolylmonosulfosäure in der Kalischmelze, Eig. Krystallform (Březina). Zus., K- und Pb- Verbindung, Acetylproduct, Verhalten zu Jodmethyl, Überführung in Dichinolyl, Stellungsfrage. H. Weidel und M. Gläser. 313—317, 326, 330.

α-Oxyisocinchomeronsäure: Entstehung bei der Oxydation des (Pyα-Pyα)-Dichinolyls oder der Kyklothraustinsäure in saurer Lösung, Eig. Zus. Salze (Ag, Ba), Überführung in α-Oxynicotinsäure und α-Oxypyridin, Constitution. H. Weidel und H. Strache. 283—285, 289, 292—296, 298—299, 304.

α-Oxynicotinsäure: Entstehung beim Erhitzen der α-Oxyisocinchomeronsäure mit Eisessig. Eig., Zus., Ag-Salz, Überführung in α-Oxypyridin, Constitution. H. Weidel u. H. Strache. 295–299.

Oxyönanthylphosphinsäure: Darst. Eig. Zus. Krystallform. Calciumsalz, Reduction mittelst HJ zu Önanthylphosphinsäure. Wilhelm Fossek. 27—29.

— Kryst. Best. v. Zepharovich. 28.

Oxyphosphinsäuren über dieselben: II. Abhandlung. Recapitulationen. Trichlorid der Oxyisoamylphosphinsäure. Darst. Eig. Zus. Überführung in den neutralen Äthylester der Chlorphosphinsäure (Eig. Zus.) und des letzteren durch Wasser in Monochloramylphosphinsäure (Eig. Zus.) Ca-Salz. Reduction der Oxyisoamylphosphinsäure mit Jodwasserstoff.

Bildg. v. A. W. Hofmanns Amylphosphinsäure. Constitution. Reduction der Oxybutyrphosphinsäure. Bildung v. Isobutyrphosphinsäure. Oxyönanthylphosphinsäure. Darst. Eig. Zus. Krystallform. Calciumsalz. Reduction mittelst HJ zu Önanthylphosphinsäure. Eig. Zus. Oxypropylphosphinsäure. Darst. Eig. Zus. Krystallform. Salze (Calcium, Baryum). Oxyäthylphosphinsäure. Darst. Eig. Zus. Calciumsalz. Oxybenzylphosphinsäure. Darst. Eig. Zus. Baryumsalz, saures und neutrales. Überführung durch Brom in Parabrombenzoësäure. Monohydroxy-phenanthrenchinonphosphinsäure. Darst. Eig. Constitution, neutrales Calciumsalz. Einwirkung von Kaliumpermanganat, Bildung v. Phosphorsäure und Phenanthrenchinon. Einwirkung von PCl_3 auf Anthrachinon und Benzochinon, wobei ersteres unangegriffen bleibt, letzteres aber in Chlorhydrochinon verwandelt wird. Wilhelm Fossek. 20—39.

Oxypropylphosphinsäure: Darst. Eig. Zus. Krystallform. Salze, Calcium, Baryum. Wilhelm Fossek. 29—31.

— Kryst. Best. v. Zepharovich. 30.

α-Oxypyridin: Entstehung aus α-Oxynicotinsäure u. α-Oxyisocinchomeronsäure. H. Weidel u. H. Strache. 297—299.

Oxypyridindicarbonsäuren, s. α-Oxyisocinchomeronsäure.

Oxypyridinmonocarbonsäuren: Theoretisches. H. Weidel u. H. Strache. 297. 299.

Oxyvaleriansäure: Bildung bei der Oxydation der Valeriansäure aus Amylalkohol, der durch Reduction des Tiglinaldehyds entstanden war. Eig. Zinksalz. Identificirung mit der Methyläthyloxyessigsäure. Ad. Lieben u. S. Zeisel. 65—67.

P.

Papaveraldin: Constitution. Darst. Nitrat. Pikrat. Oxym. Verbindungen mit Jodmethyl und Bromäthyl (Krystallform beider, v. Foullon); die Benzylchloridverbindung liess sich nicht darstellen. In der Kalischmelze gibt es Veratrumsäure und Dimethoxylchinolin. G. Goldschmiedt. 485—495.

Papaverin: Untersuchungen über dasselbe. IV. Const. des Papaveraldins. Neue Vorschrift zur Darstellung desselben (dabei Bildung einer früher nicht beobachteten Base in sehr kleiner Menge). Derivate desselben (s. Papaveraldin). Kalischmelze des Papaveraldins; Bildung von Veratrumsäure und Dimethoxychinolin. Dioxycinchoninsäure oder Dioxychinolin aus Papaverin in der Kalischmelze? Bei der Reduction des Papaverins mit Zinn und Salzsäure entsteht neben syrupösen Substanzen Tetrahydropapaverin als Zinndoppelsalz. Eig. desselben und der freien Base. Chlorhydrat desselben; Krystallform (v. Foullon); toxische Wirkung (v. Jaksch). Toxische Wirkung des Papaverinchlorhydrats (v. Jaksch). Saures Sulfat, saures Oxalat, Bichromat, Pikrat, Zinnchlorürdoppelsalz, Chloroplatinat des Tetrahydropapaverins. Verhalten

gegen Jodmethyl. Anhang: Formel des Papaverins. Nichtexistenz des Pseudopapaverins. G. Goldschmiedt. 485—505,

Papaverin: Über einige neue Salze desselben. Darstellungsmethode. Eig. Zus. Succinat. Benzoat. Salicylat (die Salze mit Meta- und Paraoxybenzoësäure liessen sich nicht darstellen). Jodwasserstoffsaures Papaverindijodid. Krystallform der drei letzteren (v. Foullon). Papaverinqueck-silberjodid. Papaverincadmiumchlorid (Krystallform, v. Foullon). Krystallform des Papaverinzinkchlorids, Isomorphie desselben mit der vorigen Verbindung. Verbindungen des Papaverinchlorhydrats mit Cadmiumbromid- und -jodid, dann mit Zinkjodid. Verbindungen des Papaverins mit Amylbromid und -jodid, mit Äthylchlorid. Rudolf Jahoda. 506—516.

Parabrombenzoësäure: Bildg. b. d. Einwirkg. von Brom auf Oxybenzylphosphinsäure. Wilhelm Fossek. 35.

Parabromphenol: Bildung aus Paradibrombenzol mit Natriummethylat. Fritz Blau. 627—630.

Paraoxybittermandelölgrün: s. Sensitogrün.

Pentathionsäure: Entstehung aus Thioschwefelsäure. G. Vortmann. 420—421.

Pentenylglycerin: Bildg. b. Kochen des Bromproductes, das aus den alkoholischen Reductionsproducten des Tiglinaldehyds entstand, mit Wasser durch 12 Stunden. Trennung von mitgebildetem Tiglinaldehyd und von Amylalkohol. Reinigung. Eig. Zus. Triacetin. Reaction mit saurem Kaliumsulfat, wahrscheinl. Bildung von Tiglinaldehyd. Rationelle Formel. Ad. Lieben und S. Zeisel, 57—58, 68—70.

Phenol: Bildung aus Brombenzol und Natriummethylat. Fritz Blau. 622 bis 626.

— s. Dinitroamidophenol.

Phenoläther: Bildung aus Brombenzol und Natriummethylat. Fritz Blau. 622—626.

Phenyläther: s. Phenoläther.

Phenylchinolin: s. auch Amidophenylchinolin.

***o*-Phenylendiamin,** durch Abbau aus verschiedenen Nitroazobenzolen erhalten, s. Azobenzol.

***p*-Phenylendiamin,** durch Abbau aus verschiedenen Nitroazobenzolen erhalten, s. Azobenzol.

Phenylglycocoll, sein Ester und Amid gibt, mit Zinkstaub erhitzt, Spuren von Indol, sein Anilid etwas reichlichere Mengen davon. J. Mauthner und W. Suida. 231.

Phenylmethyloxychinizin: Bildg. b. d. Einwirkg. von Acetessigäther auf Hydrazobenzol, sowie bei der Behandlung des letzteren mit Acetondicarbonsäureäthyläther, Digeriren des Productes mit HCl und Erhitzen der resultirenden Masse im Ölbade (wobei CO_2-Abspaltung eintritt). Darst. Reinigung. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Theoretisches. Hugo v. Perger. 193—197.

Phloroglucin: Bildung aus Dibromphenol. Fritz Blau. 632—633.

Phloroglucintrimethyläther: Bildung aus Tribrombenzol (?). Fritz Blau. 630—636.

Phosphorwasserstoff: Aus PH_4J und KHO bereiteter Phosphorwasserstoff verflüssigt sich in fester Kohlensäure und Äther nur, wenn die Temperatur der Kältemischung durch Evacuiren möglichst erniedrigt wird, und erstarrt nicht. In flüssigem Äthylen erstarrt er. Schmzp. und Siedep (s. auch Fluorwasserstoff). K. Olszewski. 372—373.

Photographie: Orthochromatische. Notizen zu derselben etc. Josef Maria Eder. 1—8.

— Über einige geeignete praktische Methoden zur Photographie des Spectrums in seinen verschiedenen Bezirken mit sensibilisirten Bromsilberplatten; Anwendung von Erythrosin-Bromsilberplatten zur Photographie bei Petroleum- und Gaslicht, zur Photographie vergilbter Documente, gelb gefärbter mikroskopischer Präparate, von Wolken, Sternen und des Mondes (s. auch Spectrum). J. M. Eder. 429—454.

Photometrische Versuche über die sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen und Notizen zur orthochromatischen Photographie. Josef Maria Eder. 1—8.

Phytosterin: Nichtidentität mit Hydrocarotin. Friedrich Reinitzer. 599, 602—603.

Polyformtoluid gibt, mit Zinkstaub erhitzt, reichliche Mengen von Indol. J. Mautner und W. Suida. 231.

β-Propionsulfonsäure: Einwirkg. von Brom auf das Baryumsalz derselben. Bildg. des sauren Salzes, vielleicht neben Dibromäthansulfonsäure. Rudolf Andreasch. 169—170.

Propylalkohol: Elektrolyse einer Auflösung von Kaliumacetat in demselben. J. Habermann. 550—551.

Propylkohlensäure: Bildung ihres Kalisalzes bei der Elektrolyse einer propylalkoholischen Lösung von Kaliumacetat. Eig. J. Habermann. 550—551.

Pseudopapaverin: Nichtexistenz. G. Goldschmiedt. 505.

Pyridanthrilsäure: Entstehung bei der Oxydation der Kyklothraustinsäure und des (Py_α-Py_α)-Dichinolyls. Eig. Zus. Oxydation zu Isocinchomeronsäure und Anthranilsäure. Constitution. H. Weidel und H. Strache. 289—292, 304—306.

Pyridin: Entstehung aus der Säure $C_9H_{13}NO_4$, einem Oxydationsproducte des Cinchonins. Zd. H. Skraup. 517.

Pyridin-Chinolin-Carbonsäuren und solche verwandter Reihen. Farbenreaction zur Beurtheilung der Constitution derselben. Nachweis, dass (in circa 40 untersuchten Fällen) stets durch Eisenvitriollösung eine gelbe, gelbrothe bis blutrothe Färbung in den betreff. Säurelösungen

entsteht, wenn die Carboxylgruppe sich in der α-Stellung zum N befindet. Zd. H. Skraup. 210—215.

Pyrrol: Entstehung aus Strychnin (?). W. F. Loebisch u. P. Schoop, 615.

Q.

Quecksilbersalze: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat. Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

R.

Resorcin, s. Monobromresorcindimethyläther.

Resorcin, s. Dinitroresorcin.

Rouge Suisse: Absorptionsspectrum, Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 334—335.

S.

Säure $C_8H_{13}NO_4$: Entstehung durch Oxydation des Cinchonins, Eig., Überführung in Pyridin nebst wenig Äthylpyridin. Zd. H. Skraup. 517.

— $C_{16}H_{18}N_2O_4$: Darstellung durch Oxydation des Strychnins; gibt bei der Zinkstaubdestillation Acetylen, CO, CO_2 und Carbazol. Constitution. W. F. Loebisch und P. Schoop. 615—616.

Säuren u. Salze der Oxalsäurereihe, über die Bestimmung der Löslichkeit einiger in Wasser bei verschiedenen Temperaturen (s. Oxalsäurereihe). Zigmunt Napoleon Miczyński. 255—272.

Säureorange: Verhalten der damit sensibilisirten Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum. J. M. Eder. 337.

Salze und Säuren der Oxalsäurereihe, über die Bestimmungen der Löslichkeit einiger in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. (s. Oxalsäurereihe). Zygmunt Napoleon Miczyński.

Salzlösungen: Elektrische und thermische Eigenschaften von Salzlösungen. Definition der elektromotorischen Verdünnungsconstante eines Salzes, Bestimmung derselben für die Acetate und Nitrate von Pb und Zn; die erhaltenen Zahlen lassen sich als Summe einer der Säure und einer der Base eigenthümlichen Constanten darstellen. Experimentelle Methode. Theoretisches über Concentrationsströme. James Moser. 273—279.

Sandarac, Erkennung und Bestimmung in Harzgemischen, s. Harze.

Sativinsäure, Bildg. b. d. Oxydation von Hanfölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (neben Buttersäure, Azelaïnsäure und einer neuen aus 2 Mol. einer Trioxyfettsäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstandenen Verbindung). Trennung von den mitgebildeten Producten. Reinigung. Eig. Zus. Formel, wornach sie aus 2 Mol. einer Tetraoxyfettsäure vom Kerne C_{16} unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden gedacht werden kann. Zweibasisch. $2C_{16}H_{32}O_6 = H_2O + C_{32}H_{62}O_{11}$. Salze. (Kalium, Natrium, Baryum.) A. Bauer u. K. Hazura. 223—227.

Schellack, (braun u. orange), Erkennung u. Bestimmung in Harzgemischen, s. Harze.

Schwefelwasserstoff: Über die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange der qualitativen chemischen Analyse (s. auch qualitative Analyse.) G. Vortmann. 418—428.

Sensitogrün = Paraoxybittermandelölgrün: Anwendung zur Sensibilisirung von Bromsilberplatten, Herstellung und Eigenschaften solcher Platten. J. M. Eder. 430, 433, 435—436, 445—446, 453.

Sepinchlorid: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Trimethylamin auf symmetrisches Dichlorhydrin neben Aposepinchlorid. Darst. Trennung. Eig. Constitution. Platin- und Golddoppelsalz, physiolog. Wirkung. Ladislaus Niemilowicz. 249—252, 254.

Silbersalze: Nachweis bei der qualitativen Analyse mit Natriumthiosulfat, Verhalten gegen dasselbe. G. Vortmann. 418—428.

Sojabohne, zur Kenntniss derselben. Einleitung, Historisches. Nachweis, dass in der Sojabohne ein sehr wirksames diastatisches Ferment (Enzym) vorhanden sei. Wirkungen desselben; Vergleich mit Gerstenmalz u. Gerstenrohfrucht. Weiters Nachweis, dass die Sojabohne nur geringe Mengen von Dextrin, dagegen aber circa 12 Proc. leicht vergährbare Zuckerarten enthalte. Bemerkung, dass in der Lupine ein verzuckernd wirkendes Enzym nicht mit Sicherheit nachzuweisen sei, dass diese dagegen geringe Mengen von Stärkemehl enthalte. J. Stingl u. Th. Morawski. 176—190.

Solanorubin: Identität mit Carotin. Friedrich Reinitzer. 606.

Sonnenspectrum: Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen dasselbe (s. auch Farbstoffe). J. M. Eder. 331—350.

— Photographien desselben (s. auch Spectrum). J. M. Eder. 451—454.

Spectrallinien: Genaue Messung ihrer Lage mit Hilfe von Photographien auf Bromsilbergelatineplatten. J. M. Eder. 448—450.

Spectrum: Über einige geeignete praktische Methoden zur Photographie desselben in seinen verschiedenen Bezirken mit sensibilisirten Bromsilberplatten. Gewöhnliche Bromsilbergelatinetrockenplatten sind zur Photographie der stärker brechbaren Spectralbezirke geeignet. Von C bis F sind sie noch verwendbar, stehen aber sensibilisirten Platten nach, welche auch in den brechbareren Spectralbezirken manchmal schärfere Bilder geben. Spectrum der Flamme des Bunsenbrenners. Für den Bezirk von Ultraviolett bis zur Fraunhofer'schen Linie E verwendet man am besten Jodbromsilberplatten mit 3 bis 5 Procent Jodsilber, für den Bezirk vom Ultraviolett bis Gelb Erythrosinplatten oder Platten mit Chinolinroth oder Benzopurpurin 4B; letztere sind weniger empfindlich als Erythrosinplatten, wirken aber weiter (bis ins Orange). Von Ultraviolett bis Roth dienen Platten mit Cyanin (um E wenig empfindlich) oder Sensitogrün (verlangt Anwendung gelber Schirme), für Orange u. Roth

Photometrische Versuche über die sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen

und

Notizen zur orthochromatischen Photographie.

Von **Dr. Joseph Maria Eder.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. December 1885.)

In einer vorhergehenden Abhandlung [1] habe ich durch eine Anzahl photometrischer Messungen gezeigt, dass das Verhältniss der Lichtempfindlichkeit verschiedener Substanzen sehr bedeutend schwankt, je nach der Qualität der Lichtquelle. Damals bestimmte ich insbesondere die Schwankungen der relativen Lichtempfindlichkeit von Bromsilbergelatine, Chlorsilbergelatine und Jodbromcollodion gegenüber dem Tageslicht, Lampenlicht, Magnesiumlicht und Phosphorescenzlicht.

Später versuchte ich festzustellen, in wie weit die relative Lichtempfindlichkeit von Bromsilber- und Chlorsilbergelatine gegenüber verschiedenen Lichtquellen beeinflusst wird, nach ihrer Sensibilisirung durch verschiedene Farbstoffe; da diese Resultate sowohl zur Charakteristik der Lichtquelle als der lichtempfindlichen Substanz dienen, so stellte ich diese Verhältnisse ziffermässig fest.

---

[1] Eder, Spectrographische Untersuchung von Normallichtquellen und die Brauchbarkeit der letzteren zu photochemischen Messungen der Lichtempfindlichkeit. (XCI. Bd. d. Sitzber. d. kais. Akademie der Wissenschaften in Wien, II. Abth., Mai-Heft, 1885.)

Ich benützte Chlorsilbergelatine[1] mit Eisenoxalat- oder Eisencitrat-Entwicklung,[2] ferner Bromsilbergelatine mit alkalischem Pyrogallol-Entwickler; beide wurden mit verschiedenen Farbstofflösungen (ungefähr 1:20000) gebadet und dadurch für die weniger brechbaren Strahlen sensibilisirt. Als Lichtquelle diente Tageslicht und Gaslicht (Argandbrenner). Zu den photometrischen Messungen wurde das Warnerke Sensitometer[3] verwendet.

Die relative Lichtempfindlichkeit der Präparate war die folgende:

Bei Gaslicht (10 Minuten Belichtung.)

Lichtempfindlichkeit von gewöhnlicher Chlorsilbergelatine ..... = 1

„ von Chlorsilbergelatine + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Eosin = 1·3

„ „ „ + $\left(\frac{1}{80000}\right)$ Eosin = 1·7—2·1

„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin = 1·7

„ „ Bromsilbergelatine ..... = 50

„ „ „ + $\left(\frac{1}{30000}\right)$ Eosin = 60—120

„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin = 45—55

---

[1] S. Eder und Pizzighelli, Photochemie des Chlorsilbers. Sitzber. d. kais. Akademie d. Wissenschaften in Wien, Jänner-Heft, 1881, worin der von den Autoren erfundene photographische Process kurz beschrieben ist. — Ausführlicheres siehe Eder's Handbuch der Photographie. 1885, III Theil.

[2] D. i. eine Mischung von Kaliumoxalat oder Ammoniumcitrat mit Eisenvitriollösung (s. a. a. O.).

[3] Die Beschreibung dieses Instrumentes, siehe Eder's Ausführliches Handbuch der Photographie. 1885. III. Theil. — Die blau phosphorescirende Tafel des Sensitometers wurde bei diesen Versuchen entfernt und das Instrument gegen das Gaslicht gehalten.

Photometrische Versuche über die sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen

und

Notizen zur orthochromatischen Photographie.

Von **Dr. Joseph Maria Eder.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. December 1885.)

In einer vorhergehenden Abhandlung [1] habe ich durch eine Anzahl photometrischer Messungen gezeigt, dass das Verhältniss der Lichtempfindlichkeit verschiedener Substanzen sehr bedeutend schwankt, je nach der Qualität der Lichtquelle. Damals bestimmte ich insbesondere die Schwankungen der relativen Lichtempfindlichkeit von Bromsilbergelatine, Chlorsilbergelatine und Jodbromcollodion gegenüber dem Tageslicht, Lampenlicht, Magnesiumlicht und Phosphorescenzlicht.

Später versuchte ich festzustellen, in wie weit die relative Lichtempfindlichkeit von Bromsilber- und Chlorsilbergelatine gegenüber verschiedenen Lichtquellen beeinflusst wird, nach ihrer Sensibilisirung durch verschiedene Farbstoffe; da diese Resultate sowohl zur Charakteristik der Lichtquelle als der lichtempfindlichen Substanz dienen, so stellte ich diese Verhältnisse ziffermässig fest.

---

[1] Eder, Spectrographische Untersuchung von Normallichtquellen und die Brauchbarkeit der letzteren zu photochemischen Messungen der Lichtempfindlichkeit. (XCI. Bd. d. Sitzber. d. kais. Akademie der Wissenschaften in Wien, II. Abth., Mai-Heft, 1885.)

Ich benützte Chlorsilbergelatine[1] mit Eisenoxalat- oder Eisencitrat-Entwicklung,[2] ferner Bromsilbergelatine mit alkalischem Pyrogallol-Entwickler; beide wurden mit verschiedenen Farbstofflösungen (ungefähr 1:20000) gebadet und dadurch für die weniger brechbaren Strahlen sensibilisirt. Als Lichtquelle diente Tageslicht und Gaslicht (Argandbrenner). Zu den photometrischen Messungen wurde das Warnerke Sensitometer[3] verwendet.

Die relative Lichtempfindlichkeit der Präparate war die folgende:

Bei Gaslicht (10 Minuten Belichtung.)

Lichtempfindlichkeit von gewöhnlicher Chlorsilbergelatine ..... = 1

„ von Chlorsilbergelatine + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Eosin = 1·3

„ „ „ + $\left(\frac{1}{80000}\right)$ Eosin = 1·7—2·1

„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin = 1·7

„ „ Bromsilbergelatine ..... = 50

„ „ „ + $\left(\frac{1}{30000}\right)$ Eosin = 60—120

„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin = 45—55

---

[1] S. Eder und Pizzighelli, Photochemie des Chlorsilbers. Sitzber. d. kais. Akademie d. Wissenschaften in Wien, Jänner-Heft, 1881, worin der von den Autoren erfundene photographische Process kurz beschrieben ist. — Ausführlicheres siehe Eder's Handbuch der Photographie. 1885, III Theil.

[2] D. i. eine Mischung von Kaliumoxalat oder Ammoniumcitrat mit Eisenvitriollösung (s. a. a. O.).

[3] Die Beschreibung dieses Instrumentes, siehe Eder's Ausführliches Handbuch der Photographie. 1885. III. Theil. — Die blau phosphorescirende Tafel des Sensitometers wurde bei diesen Versuchen entfernt und das Instrument gegen das Gaslicht gehalten.

Bei Tageslicht.

Lichtempfindlichkeit von gewöhnlicher Chlorsilbergelatine ..... = 1 [1]

„ von Chlorsilbergelatine + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Eosin = 0·3

„ „ „ + $\left(\frac{1}{80000}\right)$ Eosin = 0·6— 1

„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin = 0·3—0·5

„ „ Bromsilbergelatine ..... = 5

„ „ „ + $\left(\frac{1}{30000}\right)$ Eosin = 4—5

„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin = 2—3

Naphtolblau drückte die Gesammtempfindlichkeit sehr herab.

Bemerkenswerth ist noch, dass Eosin und Cyanin auf Chlorsilbergelatine ohne Ammoniakzusatz weniger sensibilisirend wirken, als mit demselben; kohlensaures Ammoniak und Soda wirkt gleichfalls günstig, aber nicht so stark wie Ammoniak.

Die mit Farbstoffen vermischte Chlorsilbergelatine gibt bei genügender Lichtwirkung viel intensivere photographische Bilder, als die ungefärbte; ferner sind die Lichtbilder auf ersterer frei von Lichthöfen oder Irradiationserscheinungen. [2] Bei Chlorsilberplatten tritt diese günstige Wirkung der Farbstoffe noch deutlicher als bei Bromsilber hervor. [3]

---

[1] Um allen Missverständnissen vorzubeugen, erwähne ich ausdrücklich, dass Chlorsilber bei Lampenlicht und Tageslicht durchaus nicht gleich stark lichtempfindlich sind; in obiger Tabelle ist die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers nur in beiden Fällen willkührlich = 1 gesetzt worden, um die Relationen der Empfindlichkeitsreihe leichter überblicken zu können.

[2] Eine Monographie über photographische Irradiation und seitliche Extension des Lichtbildes ist in dem „Ausführlichen Handbuche der Photographie" des Verfassers 1884., II. Theil, S. 55 enthalten.

[3] Solche Färbungen dürften bei der Photographie sehr heller Gegenstände, z. B. auch der Sonne, von nennenswerthem Nutzen sein.

Diese Eigenschaft haben nicht nur Eosin und Cyanin, sondern auch sehr viele andere Farbstoffe; es scheint hiebei nicht nothwendig zu sein, dass der Farbstoff ein Sensibilisator für das Chlorsilber für die weniger brechbaren Strahlen ist, obschon allerdings bei meinen Versuchen in letzterem Falle die Wirkung am auffallendsten hervortrat.

Bekanntlich weist das im photographischen Bilde reducirte Chlorsilber eine sehr verschiedene Farbe auf, je nach der Art Färbung und Zeitdauer des einwirkenden Lichtes (Lampenlicht, Tageslicht) und der Zusammensetzung des Entwicklers (Reductionsmittel, wie z. B. Eisensalze, Hydrochinon, Phenylhydrazin).

Als neuen Factor haben wir auch den Zusatz von Farbstoffen zum Chlorsilber vor der Herstellung des Bildes zu erwähnen. Diese färben das reducirte Silber des Lichtbildes bleibend anders, als dies bei reinem Chlorsilber der Fall ist; die neue Färbung bleibt beständig, selbst wenn jede Spur des Farbstoffes durch die Entwicklungs-, Fixirungs- und Waschbäder ausgewaschen ist. Während z. B. meine Chlorsilbergelatine im Eisencitratentwickler ein olivenbraunes Bild gab, nimmt das Eosin-Chlorsilber eine schwarze bis röthlichbraune Färbung an und auch Cyanin-Chlorsilber gibt dunklere Nuancen. [1]

Aus diesen Versuchen folgt also, dass Eosin- und Cyaninzusatz die Chlorsilbergelatine (mit Eisenentwickler) und Bromsilbergelatine entweder unempfindlicher gegen weisses Tageslicht macht oder unter Umständen die Lichtempfindlichkeit nicht ändert, dagegen die Lichtempfindlichkeit gegen Gas- und Lampenlicht oft namhaft steigert.

Diese Erscheinung erklärt sich durch die verschiedene Farbenempfindlichkeit der Präparate und andererseits durch die ungleiche Vertheilung der farbigen Lichtstrahlen in den verschiedenen Lichtquellen (s. u.).

Dass die photographischen Copirverfahren mit Gelatine-Emulsion, insbesondere mit Chlorsilbergelatine bei Anwendung von Lampenlicht, aus diesen Beobachtungen Nutzen ziehen, bedarf keiner weiteren Ausführungen.

Notizen zur orthochromatischen Photographie.

Das Spectrum der Petroleumflamme und des Gaslichtes zeigt im Vergleich mit dem Spectrum des diffusen Tageslichtes und Sonnenlichtes eine bedeutend grössere relative Helligkeit der minder brechbaren Strahlen. Bei gleicher Gesammthelligkeit der

[1] Z. B. besonders, wenn in dem Bade neben dem Farbstoff viel Ammoniak oder Ammoniumcarbonat zugegen ist, sobald man die Gelatine-Emulsion darin sensibilisirt oder den Farbstoff der ammoniakalischen Emulsion während der Darstellung zusetzt.

Photometrische Versuche über die sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen

und

Notizen zur orthochromatischen Photographie.

Von **Dr. Joseph Maria Eder.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. December 1885.)

In einer vorhergehenden Abhandlung [1] habe ich durch eine Anzahl photometrischer Messungen gezeigt, dass das Verhältniss der Lichtempfindlichkeit verschiedener Substanzen sehr bedeutend schwankt, je nach der Qualität der Lichtquelle. Damals bestimmte ich insbesondere die Schwankungen der relativen Lichtempfindlichkeit von Bromsilbergelatine, Chlorsilbergelatine und Jodbromcollodion gegenüber dem Tageslicht, Lampenlicht, Magnesiumlicht und Phosphorescenzlicht.

Später versuchte ich festzustellen, in wie weit die relative Lichtempfindlichkeit von Bromsilber- und Chlorsilbergelatine gegenüber verschiedenen Lichtquellen beeinflusst wird, nach ihrer Sensibilisirung durch verschiedene Farbstoffe; da diese Resultate sowohl zur Charakteristik der Lichtquelle als der lichtempfindlichen Substanz dienen, so stellte ich diese Verhältnisse ziffermässig fest.

---

[1] Eder, Spectrographische Untersuchung von Normallichtquellen und die Brauchbarkeit der letzteren zu photochemischen Messungen der Lichtempfindlichkeit. (XCI. Bd. d. Sitzber. d. kais. Akademie der Wissenschaften in Wien, II. Abth., Mai-Heft, 1885.)

Ich benützte Chlorsilbergelatine[1] mit Eisenoxalat- oder Eisencitrat-Entwicklung,[2] ferner Bromsilbergelatine mit alkalischem Pyrogallol-Entwickler; beide wurden mit verschiedenen Farbstofflösungen (ungefähr 1:20000) gebadet und dadurch für die weniger brechbaren Strahlen sensibilisirt. Als Lichtquelle diente Tageslicht und Gaslicht (Argandbrenner). Zu den photometrischen Messungen wurde das Warnerke Sensitometer[3] verwendet.

Die relative Lichtempfindlichkeit der Präparate war die folgende:

Bei Gaslicht (10 Minuten Belichtung.)

Lichtempfindlichkeit von gewöhnlicher Chlorsilbergelatine ..... = 1

„ von Chlorsilbergelatine + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Eosin = 1·3

„ „ „ + $\left(\frac{1}{80000}\right)$ Eosin = 1·7—2·1

„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin = 1·7

„ „ Bromsilbergelatine ..... = 50

„ „ „ + $\left(\frac{1}{30000}\right)$ Eosin = 60—120

„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin = 45—55

---

[1] S. Eder und Pizzighelli, Photochemie des Chlorsilbers. Sitzber. d. kais. Akademie d. Wissenschaften in Wien, Jänner-Heft, 1881, worin der von den Autoren erfundene photographische Process kurz beschrieben ist. — Ausführlicheres siehe Eder's Handbuch der Photographie. 1885, III Theil.

[2] D. i. eine Mischung von Kaliumoxalat oder Ammoniumcitrat mit Eisenvitriollösung (s. a. a. O.).

[3] Die Beschreibung dieses Instrumentes, siehe Eder's Ausführliches Handbuch der Photographie. 1885. III. Theil. — Die blau phosphorescirende Tafel des Sensitometers wurde bei diesen Versuchen entfernt und das Instrument gegen das Gaslicht gehalten.

Bei Tageslicht.

Lichtempfindlichkeit von gewöhnlicher Chlorsilbergelatine ..... = 1 [1]

„ von Chlorsilbergelatine + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Eosin = 0·3

„ „ „ + $\left(\frac{1}{80000}\right)$ Eosin = 0·6— 1

„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin = 0·3—0·5

„ „ Bromsilbergelatine ..... = 5

„ „ „ + $\left(\frac{1}{30000}\right)$ Eosin = 4—5

„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin = 2—3

Naphtolblau drückte die Gesammtempfindlichkeit sehr herab.

Bemerkenswerth ist noch, dass Eosin und Cyanin auf Chlorsilbergelatine ohne Ammoniakzusatz weniger sensibilisirend wirken, als mit demselben; kohlensaures Ammoniak und Soda wirkt gleichfalls günstig, aber nicht so stark wie Ammoniak.

Die mit Farbstoffen vermischte Chlorsilbergelatine gibt bei genügender Lichtwirkung viel intensivere photographische Bilder, als die ungefärbte; ferner sind die Lichtbilder auf ersterer frei von Lichthöfen oder Irradiationserscheinungen. [2] Bei Chlorsilberplatten tritt diese günstige Wirkung der Farbstoffe noch deutlicher als bei Bromsilber hervor. [3]

---

[1] Um allen Missverständnissen vorzubeugen, erwähne ich ausdrücklich, dass Chlorsilber bei Lampenlicht und Tageslicht durchaus nicht gleich stark lichtempfindlich sind; in obiger Tabelle ist die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers nur in beiden Fällen willkührlich = 1 gesetzt worden, um die Relationen der Empfindlichkeitsreihe leichter überblicken zu können.

[2] Eine Monographie über photographische Irradiation und seitliche Extension des Lichtbildes ist in dem „Ausführlichen Handbuche der Photographie" des Verfassers 1884., II. Theil, S. 55 enthalten.

[3] Solche Färbungen dürften bei der Photographie sehr heller Gegenstände, z. B. auch der Sonne, von nennenswerthem Nutzen sein.

Diese Eigenschaft haben nicht nur Eosin und Cyanin, sondern auch sehr viele andere Farbstoffe; es scheint hiebei nicht nothwendig zu sein, dass der Farbstoff ein Sensibilisator für das Chlorsilber für die weniger brechbaren Strahlen ist, obschon allerdings bei meinen Versuchen in letzterem Falle die Wirkung am auffallendsten hervortrat.

Bekanntlich weist das im photographischen Bilde reducirte Chlorsilber eine sehr verschiedene Farbe auf, je nach der Art Färbung und Zeitdauer des einwirkenden Lichtes (Lampenlicht, Tageslicht) und der Zusammensetzung des Entwicklers (Reductionsmittel, wie z. B. Eisensalze, Hydrochinon, Phenylhydrazin).

Als neuen Factor haben wir auch den Zusatz von Farbstoffen zum Chlorsilber vor der Herstellung des Bildes zu erwähnen. Diese färben das reducirte Silber des Lichtbildes bleibend anders, als dies bei reinem Chlorsilber der Fall ist; die neue Färbung bleibt beständig, selbst wenn jede Spur des Farbstoffes durch die Entwicklungs-, Fixirungs- und Waschbäder ausgewaschen ist. Während z. B. meine Chlorsilbergelatine im Eisencitratentwickler ein olivenbraunes Bild gab, nimmt das Eosin-Chlorsilber eine schwarze bis röthlichbraune Färbung an und auch Cyanin-Chlorsilber gibt dunklere Nuancen. [1]

Aus diesen Versuchen folgt also, dass Eosin- und Cyaninzusatz die Chlorsilbergelatine (mit Eisenentwickler) und Bromsilbergelatine entweder unempfindlicher gegen weisses Tageslicht macht oder unter Umständen die Lichtempfindlichkeit nicht ändert, dagegen die Lichtempfindlichkeit gegen Gas- und Lampenlicht oft namhaft steigert.

Diese Erscheinung erklärt sich durch die verschiedene Farbenempfindlichkeit der Präparate und andererseits durch die ungleiche Vertheilung der farbigen Lichtstrahlen in den verschiedenen Lichtquellen (s. u.).

Dass die photographischen Copirverfahren mit Gelatine-Emulsion, insbesondere mit Chlorsilbergelatine bei Anwendung von Lampenlicht, aus diesen Beobachtungen Nutzen ziehen, bedarf keiner weiteren Ausführungen.

Notizen zur orthochromatischen Photographie.

Das Spectrum der Petroleumflamme und des Gaslichtes zeigt im Vergleich mit dem Spectrum des diffusen Tageslichtes und Sonnenlichtes eine bedeutend grössere relative Helligkeit der minder brechbaren Strahlen. Bei gleicher Gesammthelligkeit der

[1] Z. B. besonders, wenn in dem Bade neben dem Farbstoff viel Ammoniak oder Ammoniumcarbonat zugegen ist, sobald man die Gelatine-Emulsion darin sensibilisirt oder den Farbstoff der ammoniakalischen Emulsion während der Darstellung zusetzt.

Spectren ist die Helligkeit im Gelb in beiden Fällen ziemlich gleich; im Orange ist das Petroleumspectrum 7mal heller als das Sonnenspectrum, dagegen im Grün 2mal geringer, im Blau 40mal geringer als letzteres (Vierordt).

Es müssen desshalb naturgemäss roth- und gelbempfindliche photographische Präparate sich im Petroleum- oder Gaslicht relativ rascher zersetzen, als solche, welche besonders empfindlich im Blau und Violett sind, dies bewies ich zuerst in meiner Eingangs citirten Abhandlung (Mai 1885) bei Eosin-Bromsilber, welches sich bei Lampenlicht dreimal empfindlicher als ungefärbtes Bromsilber erwies, während bei Tageslicht die Empfindlichkeit beider ungefähr gleich war. Daraus erklärt sich auch die geringe Lichtempfindlichkeit der Chlorsilbergelatine, welche das Maximum der Empfindlichkeit an der Grenze des Violett und Ultraviolett besitzt, gegen Petroleumlicht. Ferner erklärt sich dadurch die wesentlich gesteigerte Gesammtempfindlichkeit desselben Präparates gegen Petroleumlicht, nach Zusatz von Eosin, welcher die Empfindlichkeit gegen Gelbgrün steigert und von Cyanin, welches rothempfindlich macht.

Obige Betrachtungen erklären auch einige Beobachtungen bei der „orthochromatischen Photographie". Es wird nämlich bei derselben die Aufnahme farbiger Gegenstände (Gemälde etc.) in der Weise vorgenommen, dass man vor das photographische Objectiv eine gelbe Scheibe anbringt, um das Blau und Violett zu dämpfen, während in der photographischen Camera eine „orthochromatische Platte" exponirt ist. Darunter versteht man Platten, deren Empfindlichkeit für Gelb und Orange nach dem Vogel'schen Principe der Sensibilisatoren durch Zusatz von Farbstoffen gesteigert wurde. [1]

---

[1] Ich bringe hier die von mir vor längerer Zeit publicirten Vorschriften in Erinnerung; man setzt der Emulsion $\frac{1}{20000}$ bis $\frac{1}{50000}$ Eosin zu oder das kräftiger für gelb sensibilisirende Eosin bläulich, Erythrosin, oder Rose bengal oder Gemische dieser mit Cyanin oder (für Roth) Cyanin allein. Man kann auch die Bromsilberplatten in wässerigen Farb-Lösungen von obiger Concentration baden (s. Phot. Correspondenz 1884. S. 95; Sitzber. d. Akad. Wissensch. Dec.-Heft 1884; Dingler's Polytechn. Journ. 1885. Bd. 258. S. 183.)

Trotzdem die Wirkung der Sensibilisatoren sehr auffällig ist und weder bei spectrographischen noch praktischen photographischen Arbeiten der Beobachtung bei einiger Aufmerksamkeit entgeht, wurde dennoch behauptet, das gelbe Glas sei die Hauptsache und der Sensibilisator überflüssig.

Dies ist nicht richtig, denn das gelbe Glas dämpft bloss das Blau und Violett des Gemäldes; ist aber die photographische Platte nicht genügend empfindlich für Gelb etc., so ist wohl selbstverständlich, dass die gelben Pigmente keine photographische Wirkung auf die Platte äussern können.

Allerdings reflectirt kein Pigment eine reine Spectralfarbe und manches rothe Pigment reflectirt blaues Licht; manches gelbe Pigment reflectirt Blau und Grün (z. B. Pikringelb, manche Sorten Anilingelb).[1] Dann werden solche Pigmente vermöge ihres Gehaltes an Grün und Blau auf eine gewöhnliche photographische Platte wirken und bei oberflächlicher Beobachtung könnte man von einer photographischen Wirkung des „Gelb" sprechen. Man wird also mit gewöhnlicher Bromsilbergelatine, noch besser aber mit Jodbromsilbergelatine[2] unter Anwendung einer gelben Scheibe auch brauchbare Photographien von Gemälden erhalten, in welchen das Blau und Violett gedämpft sind; wenn aber z. B. Ultramarin neben Chromgelb und Chromorange sich befindet, genügen diese Platten nicht mehr, weil das Gelb relativ zu dunkel kommt, während orthochromatische Platten hinter einer hellgelben Scheibe ein correctes Bild geben.

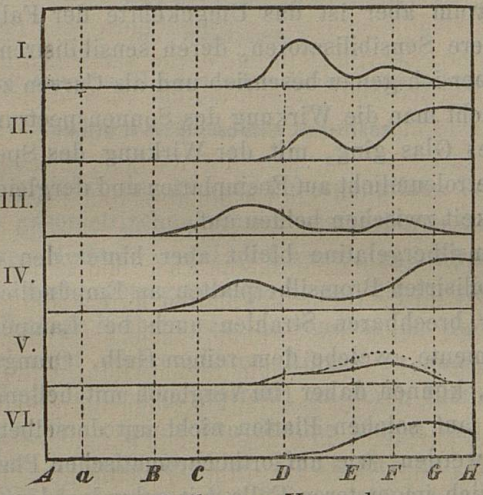
Ohne die gelbe Scheibe reproduciren die bis jetzt dargestellten orthochromatischen Bromsilbergelatineplatten bei Tageslicht die optische Farbenwirkung eines Gemäldes bei schwierigen Farbenmischungen nicht correct, weil die Blauempfindlichkeit der Platten relativ zu gross ist.

Bei gefärbten Chlorsilberplatten (wie ich vor einem Jahre publicirte) oder nassem Eosinbromsalz-Collodion (Vogel) ist aber die gelbe Scheibe überflüssig, weil die Blauempfindlichkeit

[1] Über die spectrale Zusammensetzung des von Pigmenten reflectirten Lichtes liegen Beobachtungen von H. W. Vogel, Vierordt u. A. vor, so dass ich hier auf diese Untersuchungen verweise.

[2] Über die grössere Empfindlichkeit von Jodbromsilber gegen Grün, im Vergleich mit Bromsilber, siehe meine frühere Abhandlung.

kleiner als die Gelbempfindlichkeit ist. Die gelbe Scheibe ist aber auch dann entbehrlich, wenn man die Gemälde etc. mit gelblichem Licht beleuchtet. Man färbt das elektrische Licht gelb oder benützt das gelbere Gas- oder Lampenlicht. Letzteres bewies zuerst Schumann (November 1885) mit Bromsilberplatten, welche mit Cyanin gefärbt waren, dann Vogel mit Azalinplatten; es gilt aber dasselbe für Platten, welche mit Eosin oder Erythrosin etc. gefärbt sind.



Ich stellte nun eine Reihe von Versuchen an und photographirte das Spectrum von Lampen- und Sonnenlicht auf verschiedenen Plattensorten.

Curve I zeigt die Photographie auf Eosin-Bromsilbergelatine [1] (Lampenlicht).

Curve II. Dasselbe (Sonnenlicht).

Curve III. Cyanin-Bromsilbergelatine [2] (Lampenlicht).

---

[1] Man badet nach meiner, vor 1½ Jahren gemachten Angabe die Bromsilberplatte in einer Lösung von Jod-Eosin (1 : 20000), welcher ¼ bis 2 Procent Ätzammoniak zugesetzt waren (siehe Photographische Correspondenz, 1884 S. 95) und trocknet sie.

[2] Man badet die Bromsilberplatte in einer Mischung von 100 CC. Wasser, 2 CC. einer Cyaninlösung (1 Theil in 400 Theilen Alkohol) und ¼ bis 2 ccm. Ammoniak, wie vorhin angegeben wurde. Mit diesem Bade, welches ich im Dec. 1884 publicirte, erzielte ich stets dieselbe Wirkung als mit einer später von Schumann angegebenen ähnlichen Vorschrift, bei welcher ein Vorbad mit verdünntem Ammoniak etc. hinzugefügt ist.

Curve IV. Dasselbe (Sonnenlicht).

Curve V. Verschiedene Sorten von Jodbromsilbergelatine (Lampenlicht).

Curve VI. Dasselbe (Sonnenlicht).

Man sieht, dass bei Lampenlicht, (Petroleum- und Gaslicht) die photographische Gelb-, respective Rothwirkung in der Spectrumphotographie gegenüber der Blauwirkung überwiegt, sobald die Platten mit Eosin oder Cyanin sensibilisirt waren. Im Sonnenspectrum aber ist das Umgekehrte der Fall. Ähnliches gilt für andere Sensibilisatoren, deren sensibilisirende Wirkung auf Bromsilber ich genau beschrieb und als Curven zeichnete.

Vergleicht man die Wirkung des Sonnenspectrums, welches durch gelbes Glas ging, mit der Wirkung des Spectrums von Gas- oder Petroleumlicht auf Eosinplatten und dergleichen, so fällt die Ähnlichkeit zwischen beiden auf.

Jodbromsilbergelatine bleibt aber hinter den durch Farbstoffe sensibilisirten Bromsilberplatten an Empfindlichkeit gegen die weniger brechbaren Strahlen auch bei Lampenlicht stark zurück. Pigmente, welche dem reinen Gelb, Orange oder Roth sich nähern, können daher (im Vergleich mit hellem Blau, z. B. Ultramarin) auf solchen Platten nicht mit derselben Helligkeit reproducirt werden, wie auf orthochromatischen Platten; ausser man sucht sich im ersteren Falle mit sehr dunklem Orangeglas und viel längerer Belichtungszeit zu behelfen und selbst dann ist der Effect noch öfters ungenügend.

Wenn also mit orthochromatischen Platten Gemälde bei Petroleum- oder Gaslicht mit ungefähr(!) demselben Endresultate photographirt werden können, wie bei Tageslicht mit gewissen gelben Scheiben, so werden durch die praktische Erfahrung die Resultate der spectrographischen Untersuchung bestätigt. Es lässt sich aber voraussehen, dass mit der Änderung der Farbenempfindlichkeit der Präparate und der Durchlässigkeit der gelben Scheibe für farbiges Licht die beiden Beleuchtungsmethoden schwankende Resultate geben müssen.

Über eine Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mittelst Kupferoxyd-Asbest.

Von **E. Lippmann** und **F. Fleissner.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Mittheilung aus dem III. chemischen Universitäts-Laboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1886.)

Liebig gebührt das grosse, unvergängliche Verdienst, an die Stelle der gasometrischen, schwer ausführbaren und desshalb minder genauen Methode von Gay-Lussac und Thenard eine viel einfachere und exacte gesetzt zu haben, die für stickstofffreie wie stickstoffhältige Substanzen anwendbar ist und gestattet, selbst die schwerst verbrennbaren Körper zu analysiren: wir meinen die Methode im Bajonnetrohr, an deren Einführung sich der Aufschwung der organischen Chemie knüpft und die selbst heute noch ihre Autorität bewahrt. Erdmann und Marchand, sowie Piria, Wöhler und vor allen Brunner[1] führten die Elementaranalysen im beiderseitig offenen Rohre im Luft- oder Sauerstoffstrome aus.

Beim Arbeiten mit Gasöfen verschiedener Construction speciell beim Glaser'schen Ofen wird man von der strahlenden Wärme derart belästigt, dass man den verschiedenen Stadien der Verbrennung nur schwer folgen kann. Die Herstellung, das Trocknen des Bajonnetrohres, das Ausglühen des Kupferoxydes, das Vertheilen von Flüssigkeiten in mehrere Substanzkügelchen etc. etc. sind Operationen, die mit minutiöser Genauigkeit gemacht werden müssen, endlich ist die Zeitdauer einer solchen Verbrennung ebenfalls in Betracht zu ziehen, sie dürfte zwei Stunden ohne Vorbereitungen währen.

Kopfer hat 1878 eine Methode angegeben, welche sich auf die Anwendung von Platinasbest als Oxydationsmittel gründet.

---

[1] Poggend. Ann. 44.

Wenn die Destillationsproducte organischer Substanzen mit überschüssigen Sauerstoff gemengt, über schwach erhitzten Platinasbest streichen, so wird Sauerstoff von dem auf der Faser haftenden Platinschwarz condensirt, sämmtlicher Kohlenstoff zu Kohlensäure, Wasserstoff zu Wasser oxydirt, während der Stickstoff als solcher entweicht oder als Stickstofftetroxyd von dem vorgelegten auf 150—180 erhitzten Bleisuperoxyd zurückgehalten wird. Auch Halogen und schwefelhältige Substanzen können, wenn man die von Kopfer vorgeschlagenen Cautelen beobachtet, mit sehr günstigen Ergebniss analysirt werden. Zur Darstellung von Platinschwarz wird Platinchlorid nach Zusatz von Glycerin oder Traubenzucker mit Alkali gefällt und erwärmt. Nicht immer erhält man den Platinmohr als sammtschwarzes Pulver, hie und da bei ganz gleichen Versuchsbedingungen resultirt ein Pulver von grauer Farbe, das sich bei Verbrennungen als weniger wirksam erweist. Die Ausbeute an Platinschwarz ist keine quantitative, es bleiben nicht unbeträchtliche Mengen Platin in Lösung. Der Platinasbest darf während der Verbrennung nie zur hellen Rothgluth erhitzt werden, er wird hiebei schwammig und unwirksam, was man an seiner grauen Farbe erkennen soll. Nichtsdestoweniger kann diese Farbe täuschen, man kann mit einem oft gebrauchten grauen Platinasbest genaue Resultate erhalten. Man kann dann seine Activität durch die Analyse einer bekannten, sehr reinen Substanz controliren. Die Verbrennung niedrig siedender Flüssigkeiten begegnet bei Anwendung eines kurzen Rohres, wie es Kopfer zur Verbrennung fester Körper verwendet, Schwierigkeiten, die bei Anwendung eines längeren Rohres entfallen sollen, was wieder einen Mehrverbrauch von Platinschwarz bedingt.

Bei den oben erwähnten Methoden der Analyse im Bajonnetrohre wie im beiderseits offenen Rohre bedienten sich nach Liebig sämmtliche Chemiker des Kupferoxyds, und zwar mit Vorliebe des körnigen, durch Glühen des Nitrats erhaltenen Verbindung, welche den durchstreichenden Gasen und Dämpfen eine grössere Oberfläche darbietet. Neuerer Zeit bedient man sich auch des drahtförmigen durch Glühen von Kupferdraht mit Nitrat dargestellten Oxyds, welches das Rohr besser ausfüllt. Es war nun denkbar, dass Kupferoxyd in sehr fein vertheiltem Zustande

und mit einem faserigen in der Hitze indifferenten Körper gemengt die Fähigkeit besitzen könne, durch organische Körper leicht reducirt und von überschüssigen Sauerstoff ebenso schnell oxydirt zu werden, mit einem Worte, dass durch sehr feine Vertheilung des Oxyds eine vergrösserte Oberflächenwirkung zur Geltung kömmt. Fein vertheiltes Kupferoxyd kann durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mit Alkali oder durch Oxydation von sehr fein vertheiltem Kupfer mittelst Sauerstoff erhalten werden. Bei der Darstellung grösserer Mengen Kupferoxyds ist die erste Methode immer mühsam, da das Auswaschen, Trocknen grösserer Mengen Kupferoxyds eine missliche Operation ist, ausserdem erweist sich das so erhaltene Präparat stets mehr oder minder alkalihältig.

Geht man von metallischem Kupfer aus, so kann man nach Stolba[1] molekulares Kupfer darstellen, wenn man zu einer Kupfersalzlösung Ammon hinzufügt, hierauf so viel Kali oder Natronlauge, bis sich der Niederschlag löst, und schliesslich eine wässerige Traubenzuckerlösung; man kocht dann etwa 10 Minuten wobei zunächst Kupferoxydul entsteht, das dann weiter zu Metall reducirt wird. Nachdem sich dieses vollständig abgesetzt hat, wird die Lösung abgegossen und der Niederschlag mit schwefelsäurehältigem Wasser gewaschen, um etwaiges Oxydul zu entfernen. Schliesslich wird die Schwefelsäure durch destillirtes Wasser verdrängt.

Man kann auch mit Zinkstaub eine Kupferlösung reduciren, wenn man in die letztere so lange Zink einträgt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, worauf der überschüssige Zinkstaub durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gelöst wird.

Das auf diese Weise erhaltene zinkfreie Kupfer zeigt eine schwammigere Structur als das durch Reduction mit Glucose dargestellte, es muss deshalb nach dem Trocknen im Mörser zerrieben werden und entspricht dann allen Anforderungen. Es werden 20—30 Grm. dieses Pulvers nach vorhergehendem Trocknen über Schwefelsäure mit der nöthigen Menge Seidenasbest in einem Präparatenglas geschüttelt, wobei derselbe gut an die Faser anfällt.

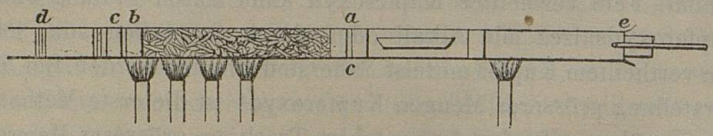
---

[1] Dingler, Polytechn. Journ. 190.

Praktisches Verfahren.

Zur Verbrennung bedient man sich, wie Kopfer angegeben, eines 70 Cm. langen und 1·5—2 Cm. weiten Verbrennungsrohres. Fig. 1. Bei *a* kommt zunächst ein Pfropf aus Tressensilber, hierauf

Fig. 1.



stopft man vorsichtig unter Zuhilfenahme eines Glasstabes eine 20 Cm. lange Schichte Kupferasbest, bei *b* kommt wieder ein Pfropf aus Tressensilber circa $1^1/_2$—2 Cm. lang, und dicht an diesen ein Pfropf aus Asbest. Man erhitzt nun die Stelle *a b* zu schwachen Rothgluth und leitet von *c* aus einen langsamen, trockenen Luftstrom durch die erhitzte Röhre. Nachdem fast alles Kupfer oxydirt, leitet man zur Vollendung der Oxydation Sauerstoff durch, bis man denselben bei *d* nachweisen kann. Man füllt, wenn das Rohr erkaltet ist, von *c* bis *d* eine 5 Cm. lange Schicht Bleisuperoxyd, das man durch Auskochen von Mennige mit Salpetersäure, Waschen und Trocknen erhalten hat, verschliesst bei *d* mit einem Asbestpfropfen. Die Stelle *cd* wird dreimal mit Messingdrahtnetz umwickelt, ebenso schützt man die Röhre bei *ab* bis zur Hälfte mit Messingdrahtnetz. Die Verbrennungsröhre ist nun bis auf ihre vollständige Entwässerung fertig.

Als Verbrennungsofen dient der von Kopfer vorgeschlagene mit einigen kleinen Abänderungen. [1]

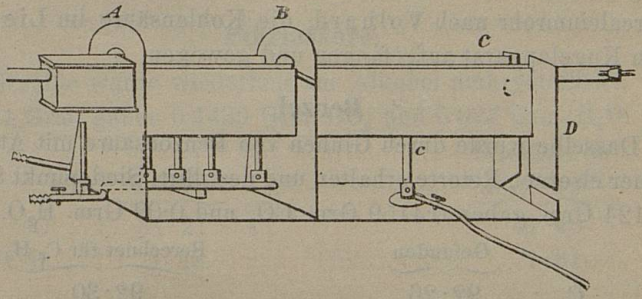
Nachdem der vordere Theil des Rohres zur Rothgluth das Bleisuperoxyd auf 150—200° C. erhitzt und Sauerstoff längerer Zeit durchgeleitet worden ist, führt man die Substanz im Schiff-

---

[1] Die an dem Ofen angebrachten Veränderungen sind aus Fig. 2 ersichtlich; so wurde der eine Schirm sammt der dazu gehörigen Wand weggelassen. Die Wand bei *D* ist in der Weise durchschnitten, dass man den Brenner *c* auch ausserhalb des Ofens hinaus schieben kann, ebenso wurde die rückwärtige Wand *E* ganz weggelassen. Hat man sehr flüchtige Substanzen zu verbrennen, so hat man zu achten, dass die Röhre bei *C* nicht zu heiss wird, was namentlich bei der Einführung der Substanz wichtig ist, man ersetzt dann den Schirm bei *B* durch einen solchen von Asbest.

chen rasch ein und nähert demselben die Kupferdrahtnetzspirale. Man erhitzt nun letztere mit Hilfe des Brenners *c*, Fig. 2, und

Fig. 2.



schreitet langsam vorwärts; schliesslich wird der betreffende Theil des Glasrohres, wo die Substanz sich befand, nochmals durchgeglüht. Feste Körper werden im Porzellanschiffchen mit Bleichromat überdeckt oder gemengt. Niedrig siedende Flüssigkeiten werden im offenen Glaskügelchen, schwer flüchtige hingegen können im Schiffchen gewogen werden, vorausgesetzt, dass dieses sich in einem gut verschliessbaren Präparatenglas befindet. Bei Cyanverbindungen, wie Schwefelcyankalium, Cyankalium, Ferrocyankalium muss die Substanz mit einem Gemenge von 1 Theil Kaliumbichromat und 10 Theile Bleichromat im Achatmörser gut gemengt werden. Die Elementaranalyse selbst der kohlenstoffreichsten Verbindungen ist nach $1^1/_2$ Stunden bequem beendigt, so dass man leicht vier Verbrennungen täglich machen kann, da nach beendigter Analyse das Rohr sofort bereit für die nächste ist etc. Wir hoffen, dass diese Methode, welche an Schärfe der Resultate jener von Liebig und Kopfer nicht nachsteht, dieselbe jedoch an Leichtigkeit und Bequemlichkeit der Ausführung vor allen an Sicherheit übertrifft, weit geringere Anschaffungskosten bedingt, sich in den grossen Laboratorien wie in der Technik einbürgern und jeder anderen vorgezogen werden wird.

Beleganalysen.

Um die grosse Verwendbarkeit unserer Methode zu constatiren, wurden Substanzen gewählt, auf deren Reindarstellung man die grösste Sorgfalt verwendet hatte, und die bei der Verbrennung das verschiedenartigste Verhalten zeigen: leicht, schwerflüchtig sind, sublimiren, Kohle ausscheiden und explodiren. Was ihre

Zusammensetzung betrifft, so enthielten dieselben ausser C, H, O Stickstoff als Amidstickstoff Nitrogruppe und —N=N— ferner Halogene und Schwefel. Das Wasser wurde in einem U-förmigen Chlorcalciumrohr nach Volhard, die Kohlensäure im Liebig'schen Kugelapparat aufgefangen und gewogen.

Benzol.

Dasselbe wurde durch Glühen von Benzoesaure mit Ätzkalk in einer eisernen Retorte erhalten und destillirt. Siedepunkt 81° C.

0·124 Grm. gaben 0·4159 Grm. CO_2 und 0·09 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_6H_6
C.....	92·26	92·30
H.....	8·06	7·7

Chinolin.

Dasselbe wurde gereinigt, indem es in der sechsfachen Menge Alkohol gelöst und durch Zufügen von 1 Molekül Schwefelsäure in das saure Sulfat überführt wurde. Dieses wurde abgesaugt, gewaschen und durch Natronlauge zersetzt. Siedepunkt 237° C.

0·1528 Grm. lieferten 0·4692 Grm. CO_2 und 0·0737 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_9H_7N
C.....	83·74	83·72
H.....	536	5·51

Äther.

Durch wiederholtes Schütteln mit gesättigter Kochsalzlösung wurde das Präparat des Handels von Alkohol befreit, dann über Kalk getrocknet, destillirt, um schliesslich über Natrium wiederholt rectificirt zu werden.

0·1386 Grm. gaben 0·3293 Grm. CO_2 und 0·1691 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_{10}O$
C.....	64·79	64·86
H....	13·54	13·55

Schwefelkohlenstoff.

Das käufliche Präparat wurde wiederholt über Quecksilberoxyd rectificirt.

0·1663 Grm. gaben 0·0975 Grm. CO_2.

	Gefunden	Berechnet für CS_2
C.....	15·98	15·78

Pikrinsäure.

Dieselbe wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.
0·164 Grm. gaben 0·1433 Grm. CO_2 und 0·023 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_3HO$
C.....	31·21	31·48
H.....	1·78	1·31

Chloral.

Chloralhydrat des Handels wurde mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, abgehoben, destillirt. Siedepunkt 98° C.
0·294 Grm. gaben 0·1736 Grm. CO_2 und 0·021 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_2HCl_3O
C.....	16·1	16·27
H.....	0·79	0·67

Jodoform

des Handels wurde aus Alkohol umkrystallisirt.
0·3175 Grm. gaben 0·0405 Grm. CO_2 und 0·0168 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für CHJ_3
C.....	3·47	3·04
H.....	0·57	0·25

Rohrzucker.

Käuflicher Kandiszucker wurde aus Wasser umkrystallisirt bei 100° C. getrocknet.
0·2247 Grm. gaben 0·3456 Grm. CO_2 und 0·1278 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$
C	41·94	42·1
H	6·31	6·43

Chininsulfat.

Dasselbe wurde aus heissen Wasser krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

0·1803 Grm. gaben 0·408 Grm. CO_2 und 0·1185 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)H_2SO_4+2H_2O$
C	61·70	61·39
H	7·32	6·92

Naphtalin.

Aus Alkohol umkrystallisirt und schliesslich aus einer Retorte destillirt.

0·13 Grm. gaben 0·4462 Grm. CO_2 und 0·0731 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8$
C	93·61	93·75
H	6·24	6·25

Pyridin.

Von Kahlbaum bezogen und wiederholt destillirt. Siedepunkt. 116—117° C.

0·105 Grm. gaben 0·2918 Grm. CO_2 und 0·0634 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_5H_5N
C	75·8	75·9
H	6·7	6·33

Azobenzol.

Dasselbe war Kahlbaum'sches Fabricat und wurde aus Ligroin umkrystallisirt.

0·1300 Grm. gaben 0·3766 Grm. CO_2 und 0·0661 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2$
C	79·00	79·12
H	5·65	5·5

Diphenylamin.

Nachdem das käuflich bezogene Präparat zweimal aus Ligroin umkrystallisirt, wurde es aus einer Retorte destillirt.

0·129 Grm. gaben 0·4039 Grm. CO_2 und 0·0750 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}N$
C	85·4	85·2
H	6·45	6·5

Oxychinolin (Ortho).

Dasselbe von Meister Lucius in Höchst bezogen, wurde mit Wasserdampf wiederholt destillirt, um dann aus einer Retorte fraktionirt zu werden. (Skraup.)

0·1546 Grm. gaben 0·4224 Grm. CO_2 und 0·068 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_9H_7NO
C	74·51	74·5
H	4·93	4·8

Ferridcyankalium.

Das käufliche Salz wurde aus Wasser umkrystallisirt, bei 110 ° C. getrocknet.

0·182 Grm. gaben 0·2234 Grm. CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $3KCN.Fe(CN)_3$
C	22·22	21·88

Schwefelcyankalium.

Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bei 110° C. getrocknet.

0·206 Grm gaben 0·0920 Grm. CO_2.

	Gefunden	Berechnet für CNSKa.
C	12·18	12·37

Jodäthyl.

Über Chlorcalcium getrocknet und mit dem Linnemann'schen Kugelapparat fractionirt, zeigte es den Siedepunkt 73° C.

0·3146 Grm. gaben 0·1800 CO_2 und 0·1011 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_2H_5J
C	15·6	15·38
H	3·50	3·20

Bromäthyl.

Wurde in derselben Weise wie das vorhergehende Präparat gereinigt.

0·3436 Grm. gaben 0·2723 Grm. CO_2 und 0·1400 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_2H_5Br
C	21·61	22·00
H	4·52	4·61

Anthracen.

Dasselbe wurde von Kahlbaum als reines Präparat bezogen, destillirt, aus Eisessig und Essigäther wiederholt umkrystallisirt und zeigte dann, was früher nicht der Fall war, violette Fluorescenz. Schmelzpunkt war 213° C.

0·118 Grm. gaben 0·4070 Grm. CO_2 und 0·0626 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}$
C	94·07	94·38
H	5·97	5·62

Anthrachinon.

Das käufliche unreine Präparat wurde durch wiederholte Sublimation gereinigt.

0.1172 Grm. gaben 0·3470 Grm. CO_2 und 0·0390 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_2$
C	80·73	80·76
H	3·71	3·84

Bernsteinsäure.

Dieselbe wurde eine halbe Stunde mit concentrirter Salpetersäure gekocht und wiederholt durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

0·2012 Grm. gaben 0·3005 Grm. CO_2 und 0·0923 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4(COOH)_2$
C	40·73	40·67
H	5·09	5·68

Nitrobenzol.

Das reine käufliche Präparat wurde wiederholt fractionirt. Siedepunkt 210° C. (uncorr.)

0·1614 Grm. gaben 0·3454 Grm. CO_2 und 0·0645 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5(NO_2)$
C	58·3	58·53
H	4·33	4·07

Chinolinchloroplatinat.

Aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, wurde es an der Luft getrocknet.

0·2069 Grm. gaben 0·2305 Grm. CO_2 und 0·0550 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7NHCl)_2+PtCl_4+2H_2O$
C	30·4	30·7
H	2·9	2·84

Über Oxyphosphinsäuren.

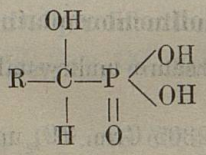
II. Abhandlung.

Von Dr. **Wilhelm Fossek.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1886.)

In einer früheren Mittheilung[1] habe ich für die Oxyphosphinsäuren die folgende Structurformel aufgestellt:



Die weiteren Untersuchungen, die ich in dieser Säurereihe vornahm, bestätigen vollends diese Constitution und lassen auch erkennen, dass dieser Reaction von Phosphortrichlorid auf Aldehyde ein ziemlich allgemeiner Charakter zukommt. Es geben, wie ich im Nachfolgenden zeigen werde, nicht nur die Aldehyde der Fettsäuren, sondern auch Benzaldehyd und Phenanthrenchinon bei der Behandlung mit Trichlorphosphor und Wasser die entsprechenden Oxyphosphinsäuren.

Aber auch anderen, die Carboxylgruppe enthaltenden Körpern, wie den Ketonen und Säureamiden kommt, wie aus der Literatur zu entnehmen ist, die Fähigkeit zu, durch Einwirkung von Chlorphosphor und Wasser, phosphorhältige Säuren zu liefern, welche mit den Oxyphosphinsäuren in nächstem Zusammenhange stehen. So erhielt Michaelis[2] durch Einwirkung von Trichlorphosphor und Aluminiumchlorid auf Aceton ein Product

---

[1] Monatshefte für Chemie 5, 627.

[2] Ber. d. d. ch. G. 1885, 898.

(Diacetonphosphorchlorür $C_6H_{10}O_2PCl$), welches bei der Behandlung mit Wasser unter Salzsäureabspaltung in eine phosphorhältige Säure, die Diacetonphosphinsäure, $C_6H_{13}PO_4 + H_2O$ übergeht. Obgleich diese Säure den Oxyphosphinsäuren nicht ganz analog constituirt ist — sie enthält nach Michaelis eingehenden Untersuchungen ein aus zwei Molekülen condensirtes Acetonmolekül und den Phosphor nicht am C des Carbonyls, sondern an eine CH-Gruppe gebunden

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2—CH \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3—CO—CH—PO(OH)_2 \end{array}$$

— so ist sie doch wie die Oxyphosphinsäuren ein Derivat der unsymmetrischen phosphorigen Säure und in ihren Eigenschaften diesen auffallend ähnlich. Sie ist, wie die Oxyphosphinsäuren, zweibasisch, durch Salpetersäure äusserst schwer oxydirbar und gibt wie diese ein neutrales Calciumsalz, welches in kaltem Wasser leichter löslich ist, als im warmen.

Ganz analog aber den Oxyphosphinsäuren, respective den Monochlorphosphinsäuren, von welchen ich später sprechen werde, sind in ihrer Zusammensetzung jene phosphorhältigen Verbindungen, welche bei der Behandlung der durch die Einwirkung von Pentachlorphosphor auf phenylsubstituirte Säureamide entstandenen Reactionsmasse mit Chloroform und Wasser, aus letzterem auskrystallisiren. Die Entstehung dieser phosphorhältigen Derivate der Säureamide wurde von Wallach[1] zuerst beobachtet. Claus[2] hat sich dann mit ihrer Untersuchung weiter befasst, und sie als zweibasische Säuren von der folgenden Constitution erkannt:

$$\begin{array}{l} \quad\quad Cl \\ \quad\quad | \\ R—C—PO(OH)_2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad N(C_6H_5)_2 \end{array}$$

---

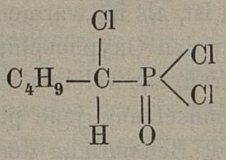
[1] Ber. d. d. ch. G., VIII, 304.

[2] Ber. d. d. ch. G. XIV, 2373.

Beide Forscher schreiben ihre Entstehung einer secundären Reaction des abgespalteten Phosphoroxychlorides auf das Säureamid zu. Da aber bei der Einwirkung von Pentachlorphosphor auf Säureamide auch Phosphortrichlorid in nicht unbeträchtlicher Menge entsteht, dürfte vielleicht dieses diese Reaction hervorbringen. Versuche darüber sind im Gange.

Trichlorid der Oxyisoamylphosphinsäure.

Um weitere Beweise über die Constitution der Oxyphosphinsäuren zu erhalten, wendete ich mich zunächst dem Studium des durch die Einwirkung von fünfach Chlorphosphor auf die Oxyisoamylphosphinsäure entstehenden Trichlorides zu. Die Entstehung desselben habe ich in meiner vorigen Abhandlung schon beschrieben und als dessen muthmassliche Structur die folgende Formel aufgestellt. Die drei OH-Gruppen der Oxyphosphinsäure sind darin durch drei Cl ersetzt:



Da mir damals nur eine geringe Menge dieses Productes zu Gebote stand, konnte ich eine vollkommene Reinigung desselben durch fractionirte Destillation nicht wohl vornehmen und war darum nur in der Lage, die angeführte Zusammensetzung mit annähernd stimmenden Analysenwerthen zu stützen. Die nun im grösseren Massstabe vorgenommene Chlorirung lieferte mir genügend Material, um durch eine fractionirte Destillation im evacuirten Raume zu einem Product zu gelangen, das mir bei der Chlorbestimmung mit Kalk die folgenden mit obiger Formel befriedigend stimmenden Zahlen gab.

0·3891 Grm. Substanz gab 0·7459 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_5H_{10}POCl_3$	Gefunden
% Cl	= 47·65	47·42

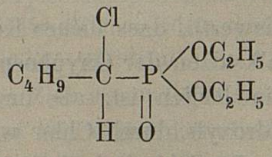
Dieses Trichlorid stellt ein wasserklares, nicht dickflüssiges Öl dar, das bei einem Druck von 12 Mm. zwischen 106—109° überdestillirt. In vollkommen reinem Zustande raucht es nicht an der Luft, färbt sich aber am Licht bald dunkel und spaltet dann Salzsäure ab.

Die Versuche, welche ich mit dem Trichlorid anstellte, zielten vor allem dahin ab, mir eine monochlorirte Phosphinsäure zu schaffen, welche, wie ich in meiner vorigen Abhandlung schon erwähnt habe, durch Reduction in die entsprechende Phosphinsäure überführt werden sollte. Nebenbei sollte die verschiedene Ersetzbarkeit der Chloratome durch Hydroxylgruppen einen weiteren Beweis für das Vorhandensein zweier sauerer und einer alkoholischen Hydroxylgruppe erbringen.

In der That konnte ich durch einen quantitativ ausgeführten Versuch leicht constatiren, dass beim Behandeln des Trichlorids mit Wasser nur 2 Cl als Salzsäure austreten, während das dritte selbst bei längerem Kochen der wässerigen Lösung in seiner Bindung verbleibt.

0·2080 Grm. Trichlorid in circa 100 Grm. H_2O von Zimmertemperatur gelöst, wurden mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt. Die mit verdünnter Salpetersäure gewaschene Fällung von Chlorsilber betrug 0·2658 Grm., während 0·2670 Grm. theoretisch für den Austritt von 2 Cl zu erwarten standen.

Gleichsam als Gegenprobe zu diesem Versuche diente die Bestimmung des Chlorgehaltes in den Producten, welche nach dem Verdampfen der Lösungen des Trichlorids in Wasser und in absolutem Alkohol über Schwefelsäure im evacuirten Raume als Rückstand blieben. Beim Lösen des Trichlorids in absolutem Alkohol entstand der neutrale Äthylester der Chlorphosphinsäure.



Nach Verdunsten des überschüssigen Alkohols und der abgespaltenen Salzsäure im Vacuum hinterblieb er als ein gelbliches Öl, welches ohne weitere Reinigung zur Analyse verwendet wurde.

0·3500 Grm. Substanz gab 0·2190 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{20}O_3PCl$	Gefunden
% Cl	= 14·63	15·27

Dieser Ester scheint flüchtig zu sein.

In Wasser gelöst und im Vacuum zum Trocknen gebracht, entstand aus dem Trichlorid eine schwach gelblich gefärbte, krystallinische und ungemein hygroskopische Masse, welche auf einer Thonplatte abgesaugt und über Kalk und Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, einen Gehalt an Chlor ergab, welcher dem, einer monochlorirten Phosphinsäure ziemlich nahe kommt. Bei der oberflächlichen Reinigung waren scharf stimmende Zahlen nicht zu erwarten.[1]

0·2676 Grm. Substanz gab 0·1908 Grm. AgCl.

	Berechnet auf $C_5H_{12}ClPO_3$	Gefunden
% Cl	= 19·0	18·0

Es war also die monochlorsubstituirte Amylphosphinsäure entstanden. Die zweibasische Natur dieser Säure, wurde durch die Analyse eines neutralen Kalksalzes, welches durch Ausfällen der mit Ammoniak versetzten Lösung der Säure mit Calciumchlorid erhalten wurde, festgestellt.

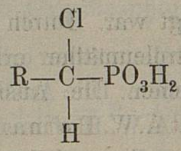
0·2115 Grm. Substanz gab 0·0552 Grm. CaO.

	Berechnet für $C_5H_{10}ClPO_3Ca$	Gefunden
% Ca	= 17·81	18·57

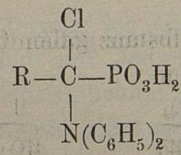
Es ist bemerkenswerth, dass dieses Kalksalz im Gegensatz zu den neutralen Kalksalzen der Oxyphosphinsäuren, im kalten Wasser ebenso wenig löslich ist, als im warmen. Durch die Substitution des Hydroxyls durch Chlor wurde also die Eigenschaft der grösseren Löslichkeit in kaltem Wasser eingebüsst.

[1] Zu dieser sowie zu den im weiteren Verlaufe dieser Arbeit angeführten Analysen wurden nur Substanzen verwendet, welche bei 100° im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet waren.

Die Constitution der Monochlosphorphinsäure ist offenbar die folgende:



Vergleicht man mit dieser die von Claus aus Diphenylacetamid erhaltene Säure



so fällt sofort der nahe Zusammenhang der beiden in die Augen. Diese ist eine Diphenylamidochlorphosphinsäure.

Sowohl der Äthylester der Chlorphosphinsäure, als diese selbst, sollten nun durch Reduction in die Amylphosphinsäure, respective deren Äthylester überführt werden. Zu diesen Versuchen konnte ich direct die Lösungen des Trichlorids in Wasser oder Alkohol benützen. Doch weder Natriumamalgam, noch Zink und Salzsäure, noch Zinkstaub in saurer und alkalischer Lösung, noch Eisen- und Essigsäure führten zu dem gewünschten Erfolg. Durch keines dieser Mittel konnte ich die Substitution des am Kohlenstoff gebundenen Cl durch Wasserstoff herbeiführen. Erst die Anwendung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf die Oxyphosphinsäuren selbst führte in glatter Weise diese Reduction herbei.

Reduction mit Jodwasserstoffsäure.

Fünf Gramm Oxyisoamylphosphinsäure wurden in 50 Grm. rauchender Jodwasserstoffsäure gelöst und durch 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt. Der Inhalt des Rohres erschien nach dieser Zeit vom ausgeschiedenen Jod tief dunkel gefärbt; beim Öffnen zeigte sich kein bedeutender Druck. Nach Entfärbung des Röhreninhalts mit Natriumbisulfit, schüttelte ich die Flüssigkeit mit Äther aus, destillirte diesen ab und erhitzte den braungefärbten Rückstand zur Verjagung des anhängenden Jods durch einige Stunden auf dem Wasserbade. Nachdem so

der grösste Theil anhängenden Jods und Wassers entfernt war, erstarrte das Reactionsproduct zu einem weichen Kuchen, der mit etwas Schwefel vermengt war. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Petroleumäther erhielt ich die Substanz in glänzend weissen Blättchen. Die Ausbeute betrug etwas über 2 Grm. Dieses Product ist A. W. Hofmanns Amylphosphinsäure.[1]

Die Elementaranalyse dieser Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0·3618 Grm. Substanz gaben 0·5322 Grm. CO_2 und 0·2812 Grm. H_2O.

II. 0·1903 Grm. Substanz gaben 0·1375 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_5H_{13}PO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 39·47	40·11	—
H = 8·55	8·63	—
P = 20·39	—	20·22

Der Schmelzpunkt dieser Säure, welche im Aussehen der Oxyisoamylphosphinsäure ganz ähnlich ist, liegt bei 160—162°, wie ihn auch A. W. Hofmann für die Amylphosphinsäure gefunden. Auch lässt sich diese Säure, im Gegensatz zur Oxyisoamylphosphinsäure destilliren.

Die Analyse eines durch Fällung der mit Ammoniak neutralisirten Säure mit Silbersalpeter dargestellten Silbersalzes, bestätigt ihre zweibasischen Eigenschaften.

0·3386 Grm. Substanz gaben 0·2633 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_5H_{11}PO_3Ag_2$	Gefunden
% Ag = 59·01	58·47

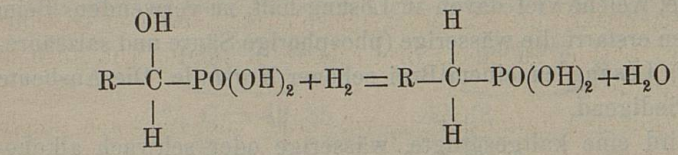
Da A. W. Hofmann die Phosphinsäuren direct durch Oxydation der Phosphine mit Salpetersäure erhielt,[2] so kann wohl über ihre Constitution kein Zweifel sein. Wie in den Phosphinen, steht auch in den Phosphinsäuren das Alkyl in directer Bindung mit dem P, bezüglich mit der Gruppe $PO(OH)_2$.

$$C_5H_{11}-P\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + 3O = C_5H_{11}-P\begin{matrix}OH\\OH\\O\end{matrix}$$

[1] Ber. d. d. ch. G. 6. 303.

[2] Ber. d. d. ch. G. 5. 104.

Durch die Überführung der Oxyphosphinsäuren in die Phosphinsäuren ist mithin ein directer Beweis für die von mir angenommene Constitution der Oxyphosphinsäuren erbracht:

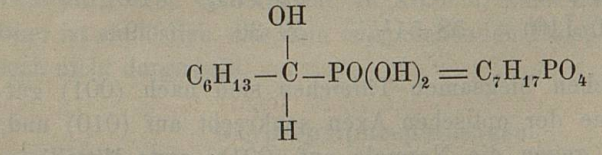


In gleicher Weise und mit demselben Erfolge wie die Oxyisoamylphosphinsäure unterwarf ich auch die Oxyisobutyrphosphinsäure der Reduction mit Jodwasserstoff. Aus heissem Petroleumäther umkrysrallisirt, bekam ich die Isobutyrphosphinsäure als sich fettig anfühlende, glänzend weisse Schuppen, welche bei 100° erweichten und bei 124° schmolzen. A. W. Hofmann gibt den Schmelzpunkt der Isobutyrphosphinsäure[1] bei 100° an. Vielleicht ist diese Schmelzpunktdifferenz einer Verunreinigung meines Productes mit nicht reducirter Oxyisobutyrphosphinsäure, welche bei 168° schmilzt und durch Umkrystallisiren nicht zu entfernen war, zuzuschreiben. Die Elementaranalyse gab befriedigende Zahlen. Auch diese Säure lässt sich destilliren.

0·2785 Grm. Substanz gab 0·3525 Grm. CO_2 und 0·2027 Grm. H_2O.

	Berechnet auf $C_7H_{11}PO_3$	Gefunden
% C =	34·78	34·52
H =	7·97	8·08

Oxyoenanthylphosphinsäure.



Bei der Darstellung dieser Säure ging ich ebenso vor, wie ich dies in meiner vorigen Abhandlung bei der Darstellung niederer Glieder dieser Säurereihe schon beschrieben habe. Da

[1] Ber. d. d. ch. G. 6. 303.

die Oxyoenanthylphosphinsäure in Wasser schwerer löslich ist, als ihre niederen Homologen, ist es nöthig, ein grösseres Quantum heissen Wassers zum Ausziehen der Säure aus der Aldehydschichte, welche viel davon in Lösung hält, zu verwenden. Beim Erkalten erstarrt die wässerige (phosphorige Säure und salzsäurehältige) Lösung zu einem Brei schöner Krystalle. Die Ausbeute ist befriedigend.

Wird eine kaltgesättigte, wässerige oder schwach alkoholische Lösung der Säure der freiwilligen Verdunstung überlassen, so erhält man sie in schönen, grossen Krystallen.

Herr Hofrath Professor von Zepharovich hatte auch diesmal die Güte, die krystallographische Bestimmung derselben vorzunehmen.

Er berichtet:

„Krystallsystem monoklin.

$$a : b : c = 1 \cdot 8442 : 1 : 1 \cdot 9574$$

$$ac(n) = 73°59'$$

Formen: $(100)\infty P\bar{\infty}$. $(001)oP$. $(\bar{3}01)3P\infty$. $(110)\infty P$.

Sechsseitige Täfelchen mit vorwaltendem (001) *n*, den schmalen, schlecht messbaren Seitenflächen (110) *n*. $(\bar{3}01)$; auch zehnseitige Täfelchen, wenn zwischen den letzteren vier unbestimmbare Seitenflächen auftreten.

	Rechnung	Messung	*n*
$(001 \cdot 100)$	73°59′	74°5′	2
$(001 \cdot \bar{3}01)$	—	87 43½	24
$(001 \cdot 110)$	—	82 12½	18
$(\bar{3}01 \cdot \bar{1}10)$	—	62 11½	14
$(110 \cdot \bar{1}10)$	58 51½	59 36	9

Die weichen biegsamen Täfelchen sind nach (001) gut spaltbar. Ebene der optischen Axen senkrecht auf (010) und stark geneigt gegen die Normale auf (001); erste Mittellinie parallel der Orthoaxe.“

Die Oxyoenanthylphosphinsäure zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

Bei 165° beginnt sie zu erweichen, färbt sich dann dunkel und erscheint bei 185° als eine braun gefärbte Flüssigkeit.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0·3043 Grm. Substanz ergab 0·2343 Grm. H_2O und 0·4740 Grm. CO_2

II. 0·5142 Grm. Substanz ergab 0·2963 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_7H_{17}PO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
% C =	42·85	42·48	—
H =	8·67	8·55	—
P =	16·27	—	16·12

Neutrales oxyoenanthylphosphinsaures Calcium wurde durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung der Säure mit Chlorcalcium gewonnen. In heissem Wasser ist es ganz unlöslich, in kaltem schwer löslich.

0·2336 Grm. Substanz ergab 0·0548 Grm. CaO.

	Berechnet für $C_7H_{15}PO_4Ca$	Gefunden
% Ca =	17·09	16·76

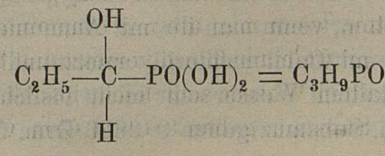
Durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure erhielt ich ebenfalls die entsprechende Önanthylphosphinsäure.

0·2735 Grm. Substanz gaben 0·4721 Grm. CO_2 und 0·2370 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{17}PO_3$	Gefunden
% C =	46·66	46·83
H =	9·44	9·56

Sie schmilzt bei 106° und quillt in wenig Wasser zu einer nicht filtrirbaren Gallerte auf. In Alkohol, Äther und Petroleumäther ist sie löslich. Aus dem entsprechenden Phosphin wurde sie noch nicht dargestellt.

Oxypropylphosphinsäure.



$$C_2H_5—\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—PO(OH)_2 = C_3H_9PO_4$$

Auf die beschriebene Weise aus Propionaldehyd, Phosphortrichlorid und Wasser dargestellt, stellt sie aus Wasser umkrystallisirt seidenglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen dar, welche bei 162° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Äther ist sie sehr leicht löslich, in Benzol ist sie unlöslich.

I. 0·4271 Grm. Substanz gab 0·4007 Grm. CO_2 und 0·2464 Grm. H_2O.

II. 0·2960 Grm. gab 0·2393 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_3H_9PO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
% C	= 25·71	25·54	—
H	= 6·42	6·45	—
P	= 22·62	—	22·14

Beim freiwilligen Verdunsten einer schwach alkoholischen Lösung erhielt ich Krystalle, an welchen Herr Hofrath Prof. von Zepharovich die folgenden Messungen anzustellen die Güte hatte.

„Krystallsystem monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 0·8766 : 1 : (?)$

$ac(n) = 71°$

Vierseitige Täfelchen durch vorwaltendes $(011)oP$, mit schief angesetzten Randflächen $(110)\infty P$, zu welchen ausnahmsweise noch $(120)\infty P2$ hinzutritt. Es wurden gemessen:

$001 : 110 = 75°33'$ (11)
$110 : 1\bar{1}0 = 79·20$ (4)
$001 : 120 = 79·56$ (4)
$120 : 1\bar{2}0 = 60·35$ (1)
$120 : 110 = 21·36$ (2)

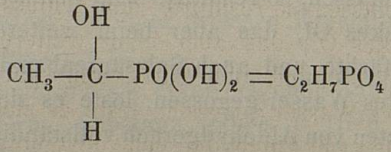
Das neutrale Calciumsalz der Oxypropylphosphinsäure wird erhalten, wenn man die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure mit Calciumchlorid versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

0·1946 Grm. Substanz gaben 0·0606 Grm. CaO.

	Berechnet auf $C_3H_7PO_4Ca$	Gefunden
% Ca	= 22·46	22·24

Das analog dargestellte Bariumsalz ist im kalten und warmen Wasser unlöslich.

Oxyäthylphosphinsäure.



Bei der Darstellung dieser Säure nach der bisher geübten Methode stellten sich mir manche Schwierigkeiten entgegen, die theils in der Natur des Aldehyds, theils in den Eigenschaften der entstandenen Oxyphosphinsäure ihren Grund hatten. Der niedere Siedepunkt des Aldehyds und seine Geneigtheit Condensationen einzugehen, liessen es geboten erscheinen die Vermischung der beiden Substanzen nur unter Eiskühlung und vorsichtig in der Art vorzunehmen, dass der Aldehyd in das Phosphortrichlorid eingetragen wurde. Auf diese Weise wurde das explosionsartige Aufkochen des Aldehyds, das meistens den Verlust des ganzen Kolbeninhalts herbeiführte und stets eintrat, wenn man das Gemisch des Aldehyds mit Chlorphosphor aus der Eiskühlung nahm, vermieden. In der Eiskühlung aber konnte das Gemisch der beiden Flüssigkeiten tagelang verweilen, ohne dass irgend eine Einwirkung stattfand.

Ich ging daher bei der Bereitung der Oxyaethylphosphinsäure in folgender Weise vor. Ein Kölbchen, das die abgewogene Menge (1 Mol.) Phosphortrichlorid enthielt, wurde in einer Klammer derart lose befestigt, dass es leicht umgeschwenkt und in unterstelltes Eiswasser getaucht werden konnte. In das Phosphortrichlorid tauchte das Quecksilbergefäss eines Thermometers, welcher in einem Kork, der drei Bohrungen besass und das Kölbchen verschloss, befestigt war. Die anderen Bohrungen

nahmen das Abflussrohr eines kleinen Tropftrichters, welcher den Aldehyd (4 Mol.) enthielt und ein in eine Spitze endigendes Abzugsrohr auf.

Diese Art der Anordnung gestattete der beim Eintropfen von Acetaldehyd durch den Thermometer wahrnehmbaren Erwärmung sofort durch Eintauchen des Kölbchens in kaltes Wasser entgegenzuwirken und liess den Zeitpunkt, wenn neues Eintropfen von Aldehyd zulässig erschien, erkennen. Wurde die Erwärmung des Kölbcheninhalts während der ganzen Operation nicht über 35° zunehmen gelassen, so resultirte zum Schluss ein honig- bis braungelbes, dickes Öl, das aber beim weiteren Stehen sich immer dunkler färbte und auch Salzsäureabspaltung bemerken liess. In viel kaltes Wasser gegossen, löste es sich unter Erwärmung und Auftreten von Aldehydgeruch vollständig in demselben.

Wird diese Lösung, welche neben der Oxyaethylphosphinsäure auch Salzsäure, phosphorige Säure, Acetaldehyd und dessen Condensationsproducte enthält, am Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, so scheiden sich schwarze Harzmassen ab, die nach der Verdünnung des Syrups mit Wasser durch Filtration davon zu trennen sind. Geschieht dieses Abdampfen, Verdünnen und Filtriren mehrere Male, so resultirt endlich eine honiggelbe, zähe Flüssigkeit, welche ins Vacuum über Kalk und Schwefelsäure gestellt, nach Wochen krystallinisch erstarrt.

Auf poröse Thonplatten gestrichen und vor Luftfeuchtigkeit geschützt, kann man diese Krystallmasse leidlich rein erhalten. Doch ist diese Methode der Reinigung, da die Masse ungemein hygroskopisch ist, mit grossen Verlusten verbunden. Es ist daher zweckmässiger, ein Verfahren zur Reindarstellung der Säure einzuschlagen, nach welchem durch die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze eine Trennung der phosphorigen und Phosphorsäure herbeigeführt wird.

Die von der ausgeschiedenen Harzmasse durch Filtration befreite, die Oxyäthylphosphinsäure neben Salzsäure, phosphoriger und Phosphorsäure enthaltender Flüssigkeit, wird mit Wasser stark verdünnt, mit Ammoniak übersättigt und behufs Ausfällung der phosphorigen und Phosphorsäure in der Kälte mit Calciumnitrat versetzt. Nach Absitzenlassen des gelatinösen Niederschlages in einem möglichst kühlen Raum wird die ober-

stehende Flüssigkeit — es ist eine Lösung von neutralem oxyäthylphosphinsaurem Calcium — abfiltrirt und im Filtrat die Oxyäthylphosphinsäure mit Bleizuckerlösung als unlösliches Bleisalz gefällt.

Der Niederschlag wird gewaschen, in möglichst wenig Wasser suspendirt, die Säure durch Einleiten von Schwefelwasser stoff in Freiheit gesetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte wässerige Lösung am Besten im Vacuum eingedampft. Die hinterbleibende dicke Flüssigkeit erstarrt nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure zu einer weissen Krystallmasse, die reine Oxyäthylphosphinsäure ist.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·2229 Grm. Substanz gaben 0·1576 Grm CO_2 und 0·1102 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_2H_7PO_4$	Gefunden
% C =	19·03	19·28
H =	5·55	5·43

Die Säure schmilzt bei 74—78° und bleibt dann flüssig. Über 100° erhitzt, erleidet sie Zersetzung, bei 120° färbt sie sich dunkel.

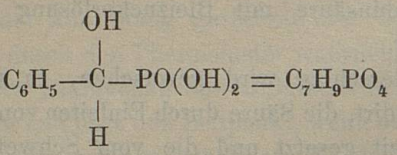
Neutrales oxyäthylphosphinsaures Calcium fällt ebenso wie das neutrale Kalksalz der Oxypropylphosphinsäure erst beim Kochen einer mit Ammoniak und Calciumchlorid versetzten Lösung der Säure als weisser Niederschlag aus. Dabei scheint die Säure sich allerdings etwas zu zersetzen, denn Kalkbestimmungen von Salzen verschiedener Operationen gaben verschieden mit den theoretischen Werthen wenig stimmende Zahlen.

Ein Salz, das ausfiel, bevor noch der Kochpunkt der Lösung erreicht war, gab die folgenden Zahlen:

0·4975 Grm. Substanz gaben 0·1635 Grm. CaO.

	Berechnet auf $C_2H_5PO_3Ca$	Gefunden
% Ca =	24·39	23·47

Oxybenzylphosphinsäure.



Benzaldehyd mit Trichlorphosphor zusammengebracht, vermischt sich unter schwacher Erwärmung. Nach einigen Tagen nimmt das Gemisch eine rothe Farbe an. Wird es nun in die circa 20fache Menge Wasser gegossen, so tritt starke Erwärmung und Abscheidung von Benzaldehyd am Boden des Gefässes ein. Die überstehende wässerige Flüssigkeit enthält die Hauptmenge der entstandenen Oxybenzylphosphinsäure; nicht unerhebliche Mengen davon sind aber auch im Benzaldehyd gelöst und müssen durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser daraus gewonnen werden. Nach dem Verdampfen dieser wässerigen Lösungen erhält man ein meist roth gefärbtes Öl, welches bald zu einem Krystallbrei erstarrt.

Wird dieser auf Thonplatten abgesaugt, getrocknet und in einem kochenden Gemisch von circa 1 Volum Eisessig und 2 Volumen Benzol gelöst, so erhält man beim Abkühlen der Lösung die Oxybenzylphosphinsäure in Form von zu harten Krusten vereinigten Krystallen, welche die inneren Wände des Gefässes überziehen.

In Wasser, Äther, Alkohol und Eisessig ist die Säure leicht löslich, schwerer in Chloroform, unlöslich ist sie in Benzol und Petroleumäther.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 173°.

I. 0·2612 Grm. Substanz gaben 0·1068 Grm. H_2O und 0·4287 Grm. CO_2.

II. 0·6998 Grm. Substanz gaben 0·4020 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_7H_9PO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
% C	= 44·67	44·75	—
H	= 4·78	4·54	—
P	= 16·48	—	16·04

Zur Phosphorbestimmung (II) wurde die Substanz in wässeriger Lösung mit überschüssigem Brom im Rohr eingeschlossen und durch 12 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit war der von Brom noch roth gefärbte Röhreninhalt mit weissen Krystallblättchen erfüllt. Auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen — das Filtrat diente zur P-Bestimmung — und aus Äther umkrystallisirt, erwiesen sich diese als Parabrombenzoesäure. Sie schmolzen bei 244—246° (für die Parabrombenzoesäure ist nach Hübner, Ohly und Philipp[1] der Schmelzpunkt 252° angegeben) enthielten Brom, lösten sich in Sodalösung mit Kohlensäureentwicklung, waren fast unlöslich in kaltem Wasser und fielen in rauchender Salpetersäure gelöst, beim Versetzen dieser Lösung mit Wasser als weisser Niederschlag aus der Lösung. Dieser zeigte genau den Schmelzpunkt der Parabromnitrobenzoesäure,[2] (199°), welche eben aus Parabrombenzoesäure durch Lösen in concentriter Salpetersäure und Verdünnen dieser Lösung mit Waser erhalten wird.

Durch diese Eigenschaften ist wohl die Identität des erhaltenen Bromproductes mit der Parabrombenzoesäure festgestellt.

Das saure Bariumsalz der Oxybenzylphosphinsäure wird erhalten, wenn man die wässerige Lösung der Oxybenzylphosphinsäure mit Bariumcarbonat versetzt. Es fallen nach einiger Zeit, früher nach Alkoholzusatz schöne, seidenglänzende Blättchen aus der Lösung.

0·3370 Grm. Substanz gaben 0·1535 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_7H_8PO_4ba$	Gefunden
% Ba	= 26·81	26·78

Das neutrale Bariumsalz der Oxybenzylphosphinsäure entsteht beim Vermengen einer heissen mit Ammoniak neutralisirten Lösung der freien Säure mit Bariumnitrat.

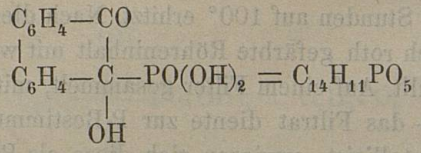
0·3172 Grm. Substanz gaben 0·2296 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet auf $C_7H_7PO_4Ba$	Gefunden
% Ba	= 42·45	42·56

[1] Ann. d. Ch. 143, 247.

[2] Fittig und König, A. d. Ch. 144, 283.

Monohydroxy-phenanthrenchinon-phosphinsäure.



$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-C-PO(OH)_2 = C_{14}H_{11}PO_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OH \end{array}$$

Die Verbindungen, die das Phenanthrenchinon mit primärem Natriumsulfit und ferner mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin eingeht, haben dessen Natur als Diketon wohl ausser Zweifel gestellt. Auch mit Trichlorphosphor und Wasser reagirt es in glatter Weise unter Bildung einer entsprechenden Oxyphosphinsäure. Analog der Natriumbisulfitverbindung tritt aber nur eine Carbonylgruppe des Phenantrenchinons mit der unsymmetrisch phosphorigen Säure in Bindung.

Wird Phenanthrenchinon in überschüssigem Trichlorphosphor gelöst, diese Lösung durch wenige Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann in Wasser gegossen, so erfolgt anfänglich unter starker Erwärmung des Wassers eine vollkommene Lösung, beim Abkühlen der Flüssigkeit aber beginnt ein Herausfallen fleischfarbig gefärbter Flocken, bis endlich die Lösung zu einem Brei gesteht.

Um das entstandene Product von geringen Mengen anhängenden Harzes und der phosphorigen Säure, welche durch die Zersetzung des überschüssig in Verwendung genommenen Phosphortrichlorids entstanden ist, zu befreien, wird die auf einem Filter gesammelte Ausscheidung in kochendem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt wird, wieder gelöst und heiss vom nun ausgeschiedenen Harz abfiltrirt. Aus dem erkalteten Filtrat fallen nun, namentlich nach Zusatz von etwas Salzsäure, dieselben fleischfarbigen Flocken, welche unter dem Mikroskop undeutlich krystallinische Structur zeigen, in vollständiger Reinheit nieder.

Über der Pumpe abgesaugt und auf eine poröse Thonplatte gestrichen, schrumpft der voluminöse Niederschlag immer mehr zusammen, färbt sich dunkler und bildet endlich nach Verlust aller Feuchtigkeit und der anhaftenden Salzsäure eine spröde braune Haut. Die Ausbeute kommt der theoretisch berechneten nahe.

Die Elementaranalyse zeigt, dass nur eine CO-Gruppe des Phenantrenchinons mit dem Chlorphosphor in Reaction trat.

0·2997 Grm. Substanz gaben 0·6334 Grm. CO_2 und 0·1052 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}PO_5$.	Gefunden
C	= 57·90	57·63
H	= 3·70	3·84

Diese Säure, welche ich ihrer Constitution nach Monohydroxy-phenanthrenchinon-phosphinsäure benennen will, schmilzt bei 125—128°. Sie ist in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig mit röthlicher Farbe leicht löslich und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als anscheinend amorphe Haut zurück. Beim Versetzen der Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure fällt sie in röthlichen, beim Versetzen mit Salpetersäure in gelben Flocken aus der Flüssigkeit.

Bei längerem Kochen einer wässerigen Lösung, sowie beim Erhitzen mit einer Eisensulfatlösung und beim Einleiten von Schwefligersäure gehen Veränderungen vor sich, die zu ihrer Aufklärung noch eines weiteren Studiums bedürfen. In Ammoniak löst sich die Säure mit gelber Farbe. Diese Lösung lässt nach einiger Zeit einen ebenso gefärbten Niederschlag fallen.

Kalilauge verursacht eine grüne Färbung, Baryt und Kalksalze geben grüne Fällungen.

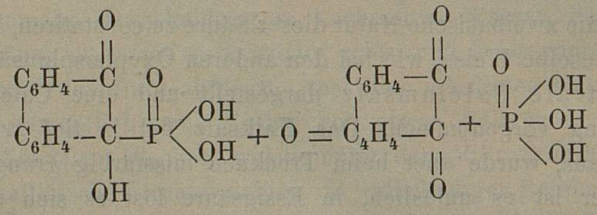
Um die zweibasische Natur dieser Säure zu constatiren, habe ich auf dieselbe Weise, wie bei den anderen Oxyphosphinsäuren das neutrale Calciumsalz dargestellt und eine Calciumbestimmung vorgenommen. Das Kalksalz fiel in tief grünen Flocken aus, wurde aber beim Trocknen missfärbig graugrün. In Wasser ist es unlöslich, in Essigsäure löst es sich unter Abscheidung brauner Flocken.

0·1370 Grm. Substanz gaben 0·0324 Grm. CaO.

	Berechnet auf $C_{14}H_9PO_5Ca$	Gefunden
% Ca	= 17·08	16·88

Kaliumpermanganat wirkt wie auf die anderen Oxyphosphinsäuren auch auf diese aus Phenanthrenchinon entstandene schon in der Külte oxydirend. Die quantitative Verfolgung dieses Spaltungsprocesses — bei den Oxyphosphinsäuren aus Aldehyden in Aldehyd und Phosphorsäure — war aber bei den aus Aldehyden entstandenen Säuren wegen der zu leichten Oxydirbarkeit des abgespaltenen Aldehydes nicht wohl durchführbar; bessere Bedingungen dazu bot aber diese Säure, welche als anderen Componenten ein schwerer oxydirbares und in Wasser unlösliches Keton enthielt. Bei dieser Säure schien es von vornhinein wahrscheinlich, dass eine rasche Entfärbung des Chamäleons nur insolange eintreten wird, als noch Sauerstoff zur Überführung der Gruppe $PO(OH)_2$ in H_3PO_4 verwendet wird. Da das Phenantrenchinon in der Kälte von Kaliumpermanganat nicht leicht oxydirt wird, so war zu erwarten, dass die Erreichung dieses Stadiums durch eine länger andauernde Chamäleonfärbung ersichtlich gemacht wird.

In der That gelingt es bei Zusatz einer titrirten Permanganatlösung zu einer verdünnten mit etwas Schwefelsäure angesäuerten wässerigen Lösung der Monohydroxyphenanthrenchinonphosphinsäure, selbst in der durch die ausgeschiedenen gelben Flocken des Phenantrenchinons getrübten Flüssigkeit sehr leicht durch das Gefärbtbleiben der Lösung den Punkt zu erkennen, wo die Spaltung der Säure in Phosphorsäure einerseits und Phenantrechinon andererseits vollzogen erscheint.



Ein mit 0·0794 Grm. Substanz quantitativ ausgeführter Versuch ergab an H_3PO_3 0·0239 Grm. gegen die theoretische Menge 0·0224 Grm., während die ausgeschiedene auf einem Filterchen gesammelte und gewaschene Phenantrenchinonmenge (vom richtigen Schmelzpunkt 202°) 0·0540 Grm. gegen 0·0569 Grm. der theoretischen Menge betrug.

Auch mit Bromwasser scheint die Oxydation glatt zu verlaufen. Dabei scheidet sich ein gelber bromhaltiger Körper aus, der noch weiter untersucht werden soll.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich auch über die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Anthrachinon und Benzochinon Versuche angestellt habe. Auf ersteres ist Phosphortrichlorid auch beim Erwärmen im Rohr auf 150° ohne Einwirkung geblieben, das letztere verwandelte sich unter einer äusserst heftigen Reaction in das Chlorhydrochinon — dem Producte das bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Chinon entsteht.

Über die Einwirkung von Natrium auf einige Bromsubstitutionsproducte des Benzols.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1886.)

Die nachstehend mitzutheilenden Versuche sind schon vor mehreren Jahren begonnen und vielfach unterbrochen, nach Massgabe der verfügbaren Zeit weitergeführt worden; dieselben sind unvollständig und die durch dieselben zu erledigenden Fragen keineswegs endgiltig beantwortet. Trotzdem erlaube ich mir die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, da ich durch andere mein Interesse in höherem Masse in Anspruch nehmende Arbeiten verhindert bin, diese Untersuchung fortzusetzen und das bereits vorliegende Materiale doch geeignet ist, die bei ähnlichen früher angestellten Versuchen, von anderer Seite gemachten Beobachtungen richtig zu stellen.

Die Untersuchung erstreckte sich auf das Studium der Einwirkung von Natrium auf Para- und Meta-dibrombenzol und auf das symmetrische Tribrombenzol. Diese Reaction ist bei dem Paradibrombenzol schon im Jahre 1869 von Riese studirt und die Resultate in dessen Inauguraldissertation, später auch noch in Liebig's Annalen veröffentlicht worden. Ich hatte diese Arbeit übersehen, als ich meine Versuche in Angriff nahm; sie führten übrigens zu mit Riese's Beobachtungen nicht übereinstimmenden Resultaten.

Paradibrombenzol. Dasselbe war aus der Fabrik von Schuchardt in Görlitz bezogen; es hatte den richtigen Schmelz- und Siedepunkt, war also rein. Es wurde in mit Chlorcalcium ent-

[1] Riese-Liebig's Annalen. Bd. 164, pag. 161.

wässerten, über Chlorcalcium abdestillirten und schliesslich bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung mit metallischem Natrium gekochten Äther aufgelöst und dünne Scheibchen blanken Natriums eingetragen, die Lösung dann am Wasserbade, am Rückflusskühler, der mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen war, erhitzt. Bald zeigt sich auf dem Natrium an einzelnen Stellen Dunkelwerden und nach einiger Zeit setzt sich darauf eine dichte, beinahe schwarze Kruste an. Durch Drücken mit einem Glasstabe kann man dieselbe ablösen, so dass das blanke Natrium wieder sichtbar wird. Als am dritten Tage der Einwirkung die Reaction beendet schien, wurde der Äther abgegossen und der Rückstand so lange mit wasserhältigem Äther behandelt, bis das noch vorhandene Natrium oxydirt war; die ätherischen, gelb gefärbten Flüssigkeiten wurden vereinigt, der Äther abdestillirt. Der Rückstand, eine gelbe, weiche, durchsichtige Masse, die deutlich nach Diphenyl roch, wurde in ähnlicher Weise verarbeitet, wie es Riese mit seinem analogen Producte that. Bei der Destillation des Rückstandes ging zuerst eine kleine Menge Benzol, dann Diphenyl über; bei höherer Temperatur destillirte ein sehr bald zu einer Masse von butterartiger Consistenz erstarrendes Öl, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol gereinigt wird. Die als schneeweisses Pulver erhaltene Substanz hat alle Eigenschaften des von Riese bei dieser Reaction entdeckten Paradiphenylbenzols, das von Schultz später noch als Nebenproduct der Diphenyldarstellung erhalten und genauer studirt worden ist. Es ist aber noch nicht ganz rein, was daran zu erkennen ist, dass bei der Schmelzpunktbestimmung ein Theil der Probe weit über die Temperatur hinaus, bei welcher Paradiphenylbenzol flüssig wird, fest bleibt. Die beiden Substanzen sind durch fractionirte Sublimation sehr leicht zu trennen, die schwerer schmelzbare, ein Kohlenwasserstoff, der hier in so geringer Menge auftritt, dass über ihn nichts weiter ermittelt werden konnte, sublimirt viel schwerer und wird erst über 285° flüssig. Wie Schultz schon anführt, konnte auch ich mich überzeugen, dass entgegen der Angabe Riese's *p*-Diphenylbenzol in kochendem Alkohol, wenn auch nur schwer, löslich ist. In der Retorte bleiben bromhältige amorphe, bei weiterem Erhitzen sich zersetzende Körper zurück.

Das Hauptproduct der Einwirkung ist, wie bereits aus Riese's Arbeit bekannt ist, in Äther unlöslich und bleibt daher bei der Extraction der Reactionsmasse mit diesem Lösungsmittel, bei dem Bromnatrium zurück. Dieser Rückstand wurde durch Waschen mit Wasser von Bromnatrium und Ätznatrium befreit, getrocknet, dann in Benzol, in welchem es sich leicht mit brauner Farbe löst, aufgenommen und durch Alkohol wieder ausgefällt. Nachdem diese Procedur mehrmals wiederholt worden war, wurde die Substanz, ein hellgelbes, amorphes, in seinen Eigenschaften der Beschreibung von Riese's Körper durchaus entsprechendes Pulver analysirt.

I. 0·2943 Grm. Substanz gaben 0·8180 Grm. Kohlensäure und 0·1065 Grm. Wasser.

II. 0·3869 Grm. Substanz gaben 0·1935 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_{48}H_{32}Br_2$
	I.	II.	
C	75·80	—	75·00
H	4·02	—	4·17
Br	—	21·28	20·84

Bei einer zweiten Darstellung wurde der Körper wieder analysirt und hiebei ein höherer Kohlenstoffgehalt, der mit dem von Riese gefundenen nahe übereinstimmte, erhalten:

0·2793 Grm. Substanz gaben 0·7950 Grm. Kohlensäure und 0·1114 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Riese	
C	77·62	77·49	— —
H	4·43	4·07	— —
Br	—	—	17·78 17·58

Der Rest der Substanz, welcher zu dieser Analyse gedient hatte, wurde nun noch mehrmals mit Benzol gelöst und mit Alkohol gefällt und nun wurden bei der Analyse mit dem oben angeführten sehr nahe übereinstimmende Zahlen erhalten:

Photometrische Versuche über die sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen

und

Notizen zur orthochromatischen Photographie.

Von **Dr. Joseph Maria Eder.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. December 1885.)

In einer vorhergehenden Abhandlung [1] habe ich durch eine Anzahl photometrischer Messungen gezeigt, dass das Verhältniss der Lichtempfindlichkeit verschiedener Substanzen sehr bedeutend schwankt, je nach der Qualität der Lichtquelle. Damals bestimmte ich insbesondere die Schwankungen der relativen Lichtempfindlichkeit von Bromsilbergelatine, Chlorsilbergelatine und Jodbromcollodion gegenüber dem Tageslicht, Lampenlicht, Magnesiumlicht und Phosphorescenzlicht.

Später versuchte ich festzustellen, in wie weit die relative Lichtempfindlichkeit von Bromsilber- und Chlorsilbergelatine gegenüber verschiedenen Lichtquellen beeinflusst wird, nach ihrer Sensibilisirung durch verschiedene Farbstoffe; da diese Resultate sowohl zur Charakteristik der Lichtquelle als der lichtempfindlichen Substanz dienen, so stellte ich diese Verhältnisse ziffermässig fest.

---

[1] Eder, Spectrographische Untersuchung von Normallichtquellen und die Brauchbarkeit der letzteren zu photochemischen Messungen der Lichtempfindlichkeit. (XCI. Bd. d. Sitzber. d. kais. Akademie der Wissenschaften in Wien, II. Abth., Mai-Heft, 1885.)

Ich benützte Chlorsilbergelatine[1] mit Eisenoxalat- oder Eisencitrat-Entwicklung,[2] ferner Bromsilbergelatine mit alkalischem Pyrogallol-Entwickler; beide wurden mit verschiedenen Farbstofflösungen (ungefähr 1:20000) gebadet und dadurch für die weniger brechbaren Strahlen sensibilisirt. Als Lichtquelle diente Tageslicht und Gaslicht (Argandbrenner). Zu den photometrischen Messungen wurde das Warnerke Sensitometer[3] verwendet.

Die relative Lichtempfindlichkeit der Präparate war die folgende:

Bei Gaslicht (10 Minuten Belichtung.)

Lichtempfindlichkeit von gewöhnlicher Chlorsilbergelatine ..... = 1

„ von Chlorsilbergelatine + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Eosin = 1·3

„ „ „ + $\left(\frac{1}{80000}\right)$ Eosin = 1·7—2·1

„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin = 1·7

„ „ Bromsilbergelatine ..... = 50

„ „ „ + $\left(\frac{1}{30000}\right)$ Eosin = 60—120

„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin = 45—55

---

[1] S. Eder und Pizzighelli, Photochemie des Chlorsilbers. Sitzber. d. kais. Akademie d. Wissenschaften in Wien, Jänner-Heft, 1881, worin der von den Autoren erfundene photographische Process kurz beschrieben ist. — Ausführlicheres siehe Eder's Handbuch der Photographie. 1885, III Theil.

[2] D. i. eine Mischung von Kaliumoxalat oder Ammoniumcitrat mit Eisenvitriollösung (s. a. a. O.).

[3] Die Beschreibung dieses Instrumentes, siehe Eder's Ausführliches Handbuch der Photographie. 1885. III. Theil. — Die blau phosphorescirende Tafel des Sensitometers wurde bei diesen Versuchen entfernt und das Instrument gegen das Gaslicht gehalten.

Bei Tageslicht.

Lichtempfindlichkeit von gewöhnlicher Chlorsilbergelatine ..... = 1 [1]

„ von Chlorsilbergelatine + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Eosin = 0·3

„ „ „ + $\left(\frac{1}{80000}\right)$ Eosin = 0·6— 1

„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin = 0·3—0·5

„ „ Bromsilbergelatine ..... = 5

„ „ „ + $\left(\frac{1}{30000}\right)$ Eosin = 4—5

„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin = 2—3

Naphtolblau drückte die Gesammtempfindlichkeit sehr herab.

Bemerkenswerth ist noch, dass Eosin und Cyanin auf Chlorsilbergelatine ohne Ammoniakzusatz weniger sensibilisirend wirken, als mit demselben; kohlensaures Ammoniak und Soda wirkt gleichfalls günstig, aber nicht so stark wie Ammoniak.

Die mit Farbstoffen vermischte Chlorsilbergelatine gibt bei genügender Lichtwirkung viel intensivere photographische Bilder, als die ungefärbte; ferner sind die Lichtbilder auf ersterer frei von Lichthöfen oder Irradiationserscheinungen. [2] Bei Chlorsilberplatten tritt diese günstige Wirkung der Farbstoffe noch deutlicher als bei Bromsilber hervor. [3]

---

[1] Um allen Missverständnissen vorzubeugen, erwähne ich ausdrücklich, dass Chlorsilber bei Lampenlicht und Tageslicht durchaus nicht gleich stark lichtempfindlich sind; in obiger Tabelle ist die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers nur in beiden Fällen willkührlich = 1 gesetzt worden, um die Relationen der Empfindlichkeitsreihe leichter überblicken zu können.

[2] Eine Monographie über photographische Irradiation und seitliche Extension des Lichtbildes ist in dem „Ausführlichen Handbuche der Photographie" des Verfassers 1884., II. Theil, S. 55 enthalten.

[3] Solche Färbungen dürften bei der Photographie sehr heller Gegenstände, z. B. auch der Sonne, von nennenswerthem Nutzen sein.

Diese Eigenschaft haben nicht nur Eosin und Cyanin, sondern auch sehr viele andere Farbstoffe; es scheint hiebei nicht nothwendig zu sein, dass der Farbstoff ein Sensibilisator für das Chlorsilber für die weniger brechbaren Strahlen ist, obschon allerdings bei meinen Versuchen in letzterem Falle die Wirkung am auffallendsten hervortrat.

Bekanntlich weist das im photographischen Bilde reducirte Chlorsilber eine sehr verschiedene Farbe auf, je nach der Art Färbung und Zeitdauer des einwirkenden Lichtes (Lampenlicht, Tageslicht) und der Zusammensetzung des Entwicklers (Reductionsmittel, wie z. B. Eisensalze, Hydrochinon, Phenylhydrazin).

Als neuen Factor haben wir auch den Zusatz von Farbstoffen zum Chlorsilber vor der Herstellung des Bildes zu erwähnen. Diese färben das reducirte Silber des Lichtbildes bleibend anders, als dies bei reinem Chlorsilber der Fall ist; die neue Färbung bleibt beständig, selbst wenn jede Spur des Farbstoffes durch die Entwicklungs-, Fixirungs- und Waschbäder ausgewaschen ist. Während z. B. meine Chlorsilbergelatine im Eisencitratentwickler ein olivenbraunes Bild gab, nimmt das Eosin-Chlorsilber eine schwarze bis röthlichbraune Färbung an und auch Cyanin-Chlorsilber gibt dunklere Nuancen. [1]

Aus diesen Versuchen folgt also, dass Eosin- und Cyaninzusatz die Chlorsilbergelatine (mit Eisenentwickler) und Bromsilbergelatine entweder unempfindlicher gegen weisses Tageslicht macht oder unter Umständen die Lichtempfindlichkeit nicht ändert, dagegen die Lichtempfindlichkeit gegen Gas- und Lampenlicht oft namhaft steigert.

Diese Erscheinung erklärt sich durch die verschiedene Farbenempfindlichkeit der Präparate und andererseits durch die ungleiche Vertheilung der farbigen Lichtstrahlen in den verschiedenen Lichtquellen (s. u.).

Dass die photographischen Copirverfahren mit Gelatine-Emulsion, insbesondere mit Chlorsilbergelatine bei Anwendung von Lampenlicht, aus diesen Beobachtungen Nutzen ziehen, bedarf keiner weiteren Ausführungen.

Notizen zur orthochromatischen Photographie.

Das Spectrum der Petroleumflamme und des Gaslichtes zeigt im Vergleich mit dem Spectrum des diffusen Tageslichtes und Sonnenlichtes eine bedeutend grössere relative Helligkeit der minder brechbaren Strahlen. Bei gleicher Gesammthelligkeit der

[1] Z. B. besonders, wenn in dem Bade neben dem Farbstoff viel Ammoniak oder Ammoniumcarbonat zugegen ist, sobald man die Gelatine-Emulsion darin sensibilisirt oder den Farbstoff der ammoniakalischen Emulsion während der Darstellung zusetzt.

Spectren ist die Helligkeit im Gelb in beiden Fällen ziemlich gleich; im Orange ist das Petroleumspectrum 7mal heller als das Sonnenspectrum, dagegen im Grün 2mal geringer, im Blau 40mal geringer als letzteres (Vierordt).

Es müssen desshalb naturgemäss roth- und gelbempfindliche photographische Präparate sich im Petroleum- oder Gaslicht relativ rascher zersetzen, als solche, welche besonders empfindlich im Blau und Violett sind, dies bewies ich zuerst in meiner Eingangs citirten Abhandlung (Mai 1885) bei Eosin-Bromsilber, welches sich bei Lampenlicht dreimal empfindlicher als ungefärbtes Bromsilber erwies, während bei Tageslicht die Empfindlichkeit beider ungefähr gleich war. Daraus erklärt sich auch die geringe Lichtempfindlichkeit der Chlorsilbergelatine, welche das Maximum der Empfindlichkeit an der Grenze des Violett und Ultraviolett besitzt, gegen Petroleumlicht. Ferner erklärt sich dadurch die wesentlich gesteigerte Gesammtempfindlichkeit desselben Präparates gegen Petroleumlicht, nach Zusatz von Eosin, welcher die Empfindlichkeit gegen Gelbgrün steigert und von Cyanin, welches rothempfindlich macht.

Obige Betrachtungen erklären auch einige Beobachtungen bei der „orthochromatischen Photographie". Es wird nämlich bei derselben die Aufnahme farbiger Gegenstände (Gemälde etc.) in der Weise vorgenommen, dass man vor das photographische Objectiv eine gelbe Scheibe anbringt, um das Blau und Violett zu dämpfen, während in der photographischen Camera eine „orthochromatische Platte" exponirt ist. Darunter versteht man Platten, deren Empfindlichkeit für Gelb und Orange nach dem Vogel'schen Principe der Sensibilisatoren durch Zusatz von Farbstoffen gesteigert wurde. [1]

---

[1] Ich bringe hier die von mir vor längerer Zeit publicirten Vorschriften in Erinnerung; man setzt der Emulsion $\frac{1}{20000}$ bis $\frac{1}{50000}$ Eosin zu oder das kräftiger für gelb sensibilisirende Eosin bläulich, Erythrosin, oder Rose bengal oder Gemische dieser mit Cyanin oder (für Roth) Cyanin allein. Man kann auch die Bromsilberplatten in wässerigen Farb-Lösungen von obiger Concentration baden (s. Phot. Correspondenz 1884. S. 95; Sitzber. d. Akad. Wissensch. Dec.-Heft 1884; Dingler's Polytechn. Journ. 1885. Bd. 258. S. 183.)

Trotzdem die Wirkung der Sensibilisatoren sehr auffällig ist und weder bei spectrographischen noch praktischen photographischen Arbeiten der Beobachtung bei einiger Aufmerksamkeit entgeht, wurde dennoch behauptet, das gelbe Glas sei die Hauptsache und der Sensibilisator überflüssig.

Dies ist nicht richtig, denn das gelbe Glas dämpft bloss das Blau und Violett des Gemäldes; ist aber die photographische Platte nicht genügend empfindlich für Gelb etc., so ist wohl selbstverständlich, dass die gelben Pigmente keine photographische Wirkung auf die Platte äussern können.

Allerdings reflectirt kein Pigment eine reine Spectralfarbe und manches rothe Pigment reflectirt blaues Licht; manches gelbe Pigment reflectirt Blau und Grün (z. B. Pikringelb, manche Sorten Anilingelb).[1] Dann werden solche Pigmente vermöge ihres Gehaltes an Grün und Blau auf eine gewöhnliche photographische Platte wirken und bei oberflächlicher Beobachtung könnte man von einer photographischen Wirkung des „Gelb" sprechen. Man wird also mit gewöhnlicher Bromsilbergelatine, noch besser aber mit Jodbromsilbergelatine[2] unter Anwendung einer gelben Scheibe auch brauchbare Photographien von Gemälden erhalten, in welchen das Blau und Violett gedämpft sind; wenn aber z. B. Ultramarin neben Chromgelb und Chromorange sich befindet, genügen diese Platten nicht mehr, weil das Gelb relativ zu dunkel kommt, während orthochromatische Platten hinter einer hellgelben Scheibe ein correctes Bild geben.

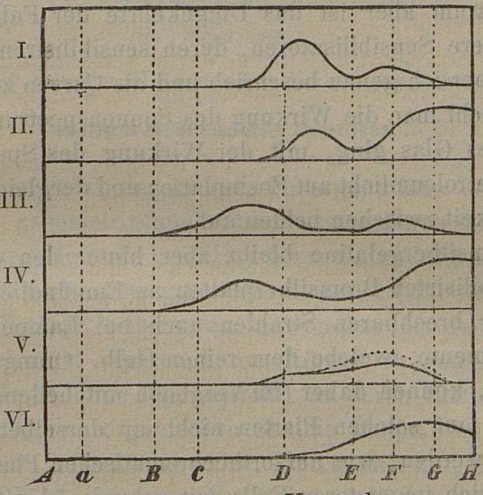
Ohne die gelbe Scheibe reproduciren die bis jetzt dargestellten orthochromatischen Bromsilbergelatineplatten bei Tageslicht die optische Farbenwirkung eines Gemäldes bei schwierigen Farbenmischungen nicht correct, weil die Blauempfindlichkeit der Platten relativ zu gross ist.

Bei gefärbten Chlorsilberplatten (wie ich vor einem Jahre publicirte) oder nassem Eosinbromsalz-Collodion (Vogel) ist aber die gelbe Scheibe überflüssig, weil die Blauempfindlichkeit

[1] Über die spectrale Zusammensetzung des von Pigmenten reflectirten Lichtes liegen Beobachtungen von H. W. Vogel, Vierordt u. A. vor, so dass ich hier auf diese Untersuchungen verweise.

[2] Über die grössere Empfindlichkeit von Jodbromsilber gegen Grün, im Vergleich mit Bromsilber, siehe meine frühere Abhandlung.

kleiner als die Gelbempfindlichkeit ist. Die gelbe Scheibe ist aber auch dann entbehrlich, wenn man die Gemälde etc. mit gelblichem Licht beleuchtet. Man färbt das elektrische Licht gelb oder benützt das gelbere Gas- oder Lampenlicht. Letzteres bewies zuerst Schumann (November 1885) mit Bromsilberplatten, welche mit Cyanin gefärbt waren, dann Vogel mit Azalinplatten; es gilt aber dasselbe für Platten, welche mit Eosin oder Erythrosin etc. gefärbt sind.



Ich stellte nun eine Reihe von Versuchen an und photographirte das Spectrum von Lampen- und Sonnenlicht auf verschiedenen Plattensorten.

Curve I zeigt die Photographie auf Eosin-Bromsilbergelatine [1] (Lampenlicht).

Curve II. Dasselbe (Sonnenlicht).

Curve III. Cyanin-Bromsilbergelatine [2] (Lampenlicht).

---

[1] Man badet nach meiner, vor 1½ Jahren gemachten Angabe die Bromsilberplatte in einer Lösung von Jod-Eosin (1 : 20000), welcher ¼ bis 2 Procent Ätzammoniak zugesetzt waren (siehe Photographische Correspondenz, 1884 S. 95) und trocknet sie.

[2] Man badet die Bromsilberplatte in einer Mischung von 100 CC. Wasser, 2 CC. einer Cyaninlösung (1 Theil in 400 Theilen Alkohol) und ¼ bis 2 ccm. Ammoniak, wie vorhin angegeben wurde. Mit diesem Bade, welches ich im Dec. 1884 publicirte, erzielte ich stets dieselbe Wirkung als mit einer später von Schumann angegebenen ähnlichen Vorschrift, bei welcher ein Vorbad mit verdünntem Ammoniak etc. hinzugefügt ist.

Curve IV. Dasselbe (Sonnenlicht).

Curve V. Verschiedene Sorten von Jodbromsilbergelatine (Lampenlicht).

Curve VI. Dasselbe (Sonnenlicht).

Man sieht, dass bei Lampenlicht, (Petroleum- und Gaslicht) die photographische Gelb-, respective Rothwirkung in der Spectrumphotographie gegenüber der Blauwirkung überwiegt, sobald die Platten mit Eosin oder Cyanin sensibilisirt waren. Im Sonnenspectrum aber ist das Umgekehrte der Fall. Ähnliches gilt für andere Sensibilisatoren, deren sensibilisirende Wirkung auf Bromsilber ich genau beschrieb und als Curven zeichnete.

Vergleicht man die Wirkung des Sonnenspectrums, welches durch gelbes Glas ging, mit der Wirkung des Spectrums von Gas- oder Petroleumlicht auf Eosinplatten und dergleichen, so fällt die Ähnlichkeit zwischen beiden auf.

Jodbromsilbergelatine bleibt aber hinter den durch Farbstoffe sensibilisirten Bromsilberplatten an Empfindlichkeit gegen die weniger brechbaren Strahlen auch bei Lampenlicht stark zurück. Pigmente, welche dem reinen Gelb, Orange oder Roth sich nähern, können daher (im Vergleich mit hellem Blau, z. B. Ultramarin) auf solchen Platten nicht mit derselben Helligkeit reproducirt werden, wie auf orthochromatischen Platten; ausser man sucht sich im ersteren Falle mit sehr dunklem Orangeglas und viel längerer Belichtungszeit zu behelfen und selbst dann ist der Effect noch öfters ungenügend.

Wenn also mit orthochromatischen Platten Gemälde bei Petroleum- oder Gaslicht mit ungefähr(!) demselben Endresultate photographirt werden können, wie bei Tageslicht mit gewissen gelben Scheiben, so werden durch die praktische Erfahrung die Resultate der spectrographischen Untersuchung bestätigt. Es lässt sich aber voraussehen, dass mit der Änderung der Farbenempfindlichkeit der Präparate und der Durchlässigkeit der gelben Scheibe für farbiges Licht die beiden Beleuchtungsmethoden schwankende Resultate geben müssen.

Über eine Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mittelst Kupferoxyd-Asbest.

Von **E. Lippmann** und **F. Fleissner.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Mittheilung aus dem III. chemischen Universitäts-Laboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1886.)

Liebig gebührt das grosse, unvergängliche Verdienst, an die Stelle der gasometrischen, schwer ausführbaren und desshalb minder genauen Methode von Gay-Lussac und Thenard eine viel einfachere und exacte gesetzt zu haben, die für stickstofffreie wie stickstoffhältige Substanzen anwendbar ist und gestattet, selbst die schwerst verbrennbaren Körper zu analysiren: wir meinen die Methode im Bajonnetrohr, an deren Einführung sich der Aufschwung der organischen Chemie knüpft und die selbst heute noch ihre Autorität bewahrt. Erdmann und Marchand, sowie Piria, Wöhler und vor allen Brunner[1] führten die Elementaranalysen im beiderseitig offenen Rohre im Luft- oder Sauerstoffstrome aus.

Beim Arbeiten mit Gasöfen verschiedener Construction speciell beim Glaser'schen Ofen wird man von der strahlenden Wärme derart belästigt, dass man den verschiedenen Stadien der Verbrennung nur schwer folgen kann. Die Herstellung, das Trocknen des Bajonnetrohres, das Ausglühen des Kupferoxydes, das Vertheilen von Flüssigkeiten in mehrere Substanzkügelchen etc. etc. sind Operationen, die mit minutiöser Genauigkeit gemacht werden müssen, endlich ist die Zeitdauer einer solchen Verbrennung ebenfalls in Betracht zu ziehen, sie dürfte zwei Stunden ohne Vorbereitungen währen.

Kopfer hat 1878 eine Methode angegeben, welche sich auf die Anwendung von Platinasbest als Oxydationsmittel gründet.

---

[1] Poggend. Ann. 44.

Wenn die Destillationsproducte organischer Substanzen mit überschüssigen Sauerstoff gemengt, über schwach erhitzten Platinasbest streichen, so wird Sauerstoff von dem auf der Faser haftenden Platinschwarz condensirt, sämmtlicher Kohlenstoff zu Kohlensäure, Wasserstoff zu Wasser oxydirt, während der Stickstoff als solcher entweicht oder als Stickstofftetroxyd von dem vorgelegten auf 150—180 erhitzten Bleisuperoxyd zurückgehalten wird. Auch Halogen und schwefelhältige Substanzen können, wenn man die von Kopfer vorgeschlagenen Cautelen beobachtet, mit sehr günstigen Ergebniss analysirt werden. Zur Darstellung von Platinschwarz wird Platinchlorid nach Zusatz von Glycerin oder Traubenzucker mit Alkali gefällt und erwärmt. Nicht immer erhält man den Platinmohr als sammtschwarzes Pulver, hie und da bei ganz gleichen Versuchsbedingungen resultirt ein Pulver von grauer Farbe, das sich bei Verbrennungen als weniger wirksam erweist. Die Ausbeute an Platinschwarz ist keine quantitative, es bleiben nicht unbeträchtliche Mengen Platin in Lösung. Der Platinasbest darf während der Verbrennung nie zur hellen Rothgluth erhitzt werden, er wird hiebei schwammig und unwirksam, was man an seiner grauen Farbe erkennen soll. Nichtsdestoweniger kann diese Farbe täuschen, man kann mit einem oft gebrauchten grauen Platinasbest genaue Resultate erhalten. Man kann dann seine Activität durch die Analyse einer bekannten, sehr reinen Substanz controliren. Die Verbrennung niedrig siedender Flüssigkeiten begegnet bei Anwendung eines kurzen Rohres, wie es Kopfer zur Verbrennung fester Körper verwendet, Schwierigkeiten, die bei Anwendung eines längeren Rohres entfallen sollen, was wieder einen Mehrverbrauch von Platinschwarz bedingt.

Bei den oben erwähnten Methoden der Analyse im Bajonnetrohre wie im beiderseits offenen Rohre bedienten sich nach Liebig sämmtliche Chemiker des Kupferoxyds, und zwar mit Vorliebe des körnigen, durch Glühen des Nitrats erhaltenen Verbindung, welche den durchstreichenden Gasen und Dämpfen eine grössere Oberfläche darbietet. Neuerer Zeit bedient man sich auch des drahtförmigen durch Glühen von Kupferdraht mit Nitrat dargestellten Oxyds, welches das Rohr besser ausfüllt. Es war nun denkbar, dass Kupferoxyd in sehr fein vertheiltem Zustande

und mit einem faserigen in der Hitze indifferenten Körper gemengt die Fähigkeit besitzen könne, durch organische Körper leicht reducirt und von überschüssigen Sauerstoff ebenso schnell oxydirt zu werden, mit einem Worte, dass durch sehr feine Vertheilung des Oxyds eine vergrösserte Oberflächenwirkung zur Geltung kömmt. Fein vertheiltes Kupferoxyd kann durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mit Alkali oder durch Oxydation von sehr fein vertheiltem Kupfer mittelst Sauerstoff erhalten werden. Bei der Darstellung grösserer Mengen Kupferoxyds ist die erste Methode immer mühsam, da das Auswaschen, Trocknen grösserer Mengen Kupferoxyds eine missliche Operation ist, ausserdem erweist sich das so erhaltene Präparat stets mehr oder minder alkalihältig.

Geht man von metallischem Kupfer aus, so kann man nach Stolba[1] molekulares Kupfer darstellen, wenn man zu einer Kupfersalzlösung Ammon hinzufügt, hierauf so viel Kali oder Natronlauge, bis sich der Niederschlag löst, und schliesslich eine wässerige Traubenzuckerlösung; man kocht dann etwa 10 Minuten wobei zunächst Kupferoxydul entsteht, das dann weiter zu Metall reducirt wird. Nachdem sich dieses vollständig abgesetzt hat, wird die Lösung abgegossen und der Niederschlag mit schwefelsäurehältigem Wasser gewaschen, um etwaiges Oxydul zu entfernen. Schliesslich wird die Schwefelsäure durch destillirtes Wasser verdrängt.

Man kann auch mit Zinkstaub eine Kupferlösung reduciren, wenn man in die letztere so lange Zink einträgt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, worauf der überschüssige Zinkstaub durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gelöst wird.

Das auf diese Weise erhaltene zinkfreie Kupfer zeigt eine schwammigere Structur als das durch Reduction mit Glucose dargestellte, es muss deshalb nach dem Trocknen im Mörser zerrieben werden und entspricht dann allen Anforderungen. Es werden 20—30 Grm. dieses Pulvers nach vorhergehendem Trocknen über Schwefelsäure mit der nöthigen Menge Seidenasbest in einem Präparatenglas geschüttelt, wobei derselbe gut an die Faser anfällt.

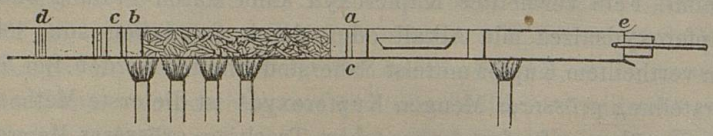
---

[1] Dingler, Polytechn. Journ. 190.

Praktisches Verfahren.

Zur Verbrennung bedient man sich, wie Kopfer angegeben, eines 70 Cm. langen und 1·5—2 Cm. weiten Verbrennungsrohres. Fig. 1. Bei *a* kommt zunächst ein Pfropf aus Tressensilber, hierauf

Fig. 1.



stopft man vorsichtig unter Zuhilfenahme eines Glasstabes eine 20 Cm. lange Schichte Kupferasbest, bei *b* kommt wieder ein Pfropf aus Tressensilber circa $1^1/_2$—2 Cm. lang, und dicht an diesen ein Pfropf aus Asbest. Man erhitzt nun die Stelle *a b* zu schwachen Rothgluth und leitet von *c* aus einen langsamen, trockenen Luftstrom durch die erhitzte Röhre. Nachdem fast alles Kupfer oxydirt, leitet man zur Vollendung der Oxydation Sauerstoff durch, bis man denselben bei *d* nachweisen kann. Man füllt, wenn das Rohr erkaltet ist, von *c* bis *d* eine 5 Cm. lange Schicht Bleisuperoxyd, das man durch Auskochen von Mennige mit Salpetersäure, Waschen und Trocknen erhalten hat, verschliesst bei *d* mit einem Asbestpfropfen. Die Stelle *cd* wird dreimal mit Messingdrahtnetz umwickelt, ebenso schützt man die Röhre bei *ab* bis zur Hälfte mit Messingdrahtnetz. Die Verbrennungsröhre ist nun bis auf ihre vollständige Entwässerung fertig.

Als Verbrennungsofen dient der von Kopfer vorgeschlagene mit einigen kleinen Abänderungen. [1]

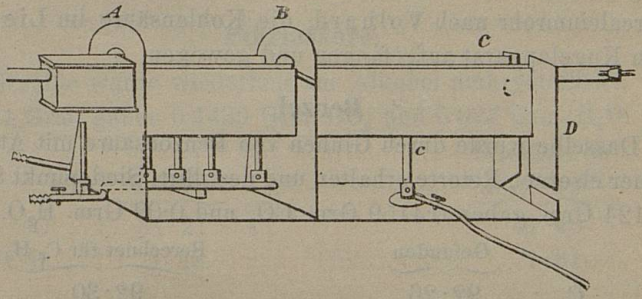
Nachdem der vordere Theil des Rohres zur Rothgluth das Bleisuperoxyd auf 150—200° C. erhitzt und Sauerstoff längerer Zeit durchgeleitet worden ist, führt man die Substanz im Schiff-

---

[1] Die an dem Ofen angebrachten Veränderungen sind aus Fig. 2 ersichtlich; so wurde der eine Schirm sammt der dazu gehörigen Wand weggelassen. Die Wand bei *D* ist in der Weise durchschnitten, dass man den Brenner *c* auch ausserhalb des Ofens hinaus schieben kann, ebenso wurde die rückwärtige Wand *E* ganz weggelassen. Hat man sehr flüchtige Substanzen zu verbrennen, so hat man zu achten, dass die Röhre bei *C* nicht zu heiss wird, was namentlich bei der Einführung der Substanz wichtig ist, man ersetzt dann den Schirm bei *B* durch einen solchen von Asbest.

chen rasch ein und nähert demselben die Kupferdrahtnetzspirale. Man erhitzt nun letztere mit Hilfe des Brenners *c*, Fig. 2, und

Fig. 2.



schreitet langsam vorwärts; schliesslich wird der betreffende Theil des Glasrohres, wo die Substanz sich befand, nochmals durchgeglüht. Feste Körper werden im Porzellanschiffchen mit Bleichromat überdeckt oder gemengt. Niedrig siedende Flüssigkeiten werden im offenen Glaskügelchen, schwer flüchtige hingegen können im Schiffchen gewogen werden, vorausgesetzt, dass dieses sich in einem gut verschliessbaren Präparatenglas befindet. Bei Cyanverbindungen, wie Schwefelcyankalium, Cyankalium, Ferrocyankalium muss die Substanz mit einem Gemenge von 1 Theil Kaliumbichromat und 10 Theile Bleichromat im Achatmörser gut gemengt werden. Die Elementaranalyse selbst der kohlenstoffreichsten Verbindungen ist nach $1^1/_2$ Stunden bequem beendigt, so dass man leicht vier Verbrennungen täglich machen kann, da nach beendigter Analyse das Rohr sofort bereit für die nächste ist etc. Wir hoffen, dass diese Methode, welche an Schärfe der Resultate jener von Liebig und Kopfer nicht nachsteht, dieselbe jedoch an Leichtigkeit und Bequemlichkeit der Ausführung vor allen an Sicherheit übertrifft, weit geringere Anschaffungskosten bedingt, sich in den grossen Laboratorien wie in der Technik einbürgern und jeder anderen vorgezogen werden wird.

Beleganalysen.

Um die grosse Verwendbarkeit unserer Methode zu constatiren, wurden Substanzen gewählt, auf deren Reindarstellung man die grösste Sorgfalt verwendet hatte, und die bei der Verbrennung das verschiedenartigste Verhalten zeigen: leicht, schwerflüchtig sind, sublimiren, Kohle ausscheiden und explodiren. Was ihre

Zusammensetzung betrifft, so enthielten dieselben ausser C, H, O Stickstoff als Amidstickstoff Nitrogruppe und —N=N— ferner Halogene und Schwefel. Das Wasser wurde in einem U-förmigen Chlorcalciumrohr nach Volhard, die Kohlensäure im Liebig'schen Kugelapparat aufgefangen und gewogen.

Benzol.

Dasselbe wurde durch Glühen von Benzoesaure mit Ätzkalk in einer eisernen Retorte erhalten und destillirt. Siedepunkt 81° C.

0·124 Grm. gaben 0·4159 Grm. CO_2 und 0·09 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_6H_6
C.....	92·26	92·30
H.....	8·06	7·7

Chinolin.

Dasselbe wurde gereinigt, indem es in der sechsfachen Menge Alkohol gelöst und durch Zufügen von 1 Molekül Schwefelsäure in das saure Sulfat überführt wurde. Dieses wurde abgesaugt, gewaschen und durch Natronlauge zersetzt. Siedepunkt 237° C.

0·1528 Grm. lieferten 0·4692 Grm. CO_2 und 0·0737 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_9H_7N
C.....	83·74	83·72
H.....	536	5·51

Äther.

Durch wiederholtes Schütteln mit gesättigter Kochsalzlösung wurde das Präparat des Handels von Alkohol befreit, dann über Kalk getrocknet, destillirt, um schliesslich über Natrium wiederholt rectificirt zu werden.

0·1386 Grm. gaben 0·3293 Grm. CO_2 und 0·1691 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_{10}O$
C.....	64·79	64·86
H....	13·54	13·55

Schwefelkohlenstoff.

Das käufliche Präparat wurde wiederholt über Quecksilberoxyd rectificirt.

0·1663 Grm. gaben 0·0975 Grm. CO_2.

	Gefunden	Berechnet für CS_2
C.....	15·98	15·78

Pikrinsäure.

Dieselbe wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.
0·164 Grm. gaben 0·1433 Grm. CO_2 und 0·023 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_3HO$
C.....	31·21	31·48
H.....	1·78	1·31

Chloral.

Chloralhydrat des Handels wurde mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, abgehoben, destillirt. Siedepunkt 98° C.
0·294 Grm. gaben 0·1736 Grm. CO_2 und 0·021 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_2HCl_3O
C.....	16·1	16·27
H.....	0·79	0·67

Jodoform

des Handels wurde aus Alkohol umkrystallisirt.
0·3175 Grm. gaben 0·0405 Grm. CO_2 und 0·0168 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für CHJ_3
C.....	3·47	3·04
H.....	0·57	0·25

Rohrzucker.

Käuflicher Kandiszucker wurde aus Wasser umkrystallisirt bei 100° C. getrocknet.
0·2247 Grm. gaben 0·3456 Grm. CO_2 und 0·1278 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$
C	41·94	42·1
H	6·31	6·43

Chininsulfat.

Dasselbe wurde aus heissen Wasser krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

0·1803 Grm. gaben 0·408 Grm. CO_2 und 0·1185 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)H_2SO_4+2H_2O$
C	61·70	61·39
H	7·32	6·92

Naphtalin.

Aus Alkohol umkrystallisirt und schliesslich aus einer Retorte destillirt.

0·13 Grm. gaben 0·4462 Grm. CO_2 und 0·0731 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8$
C	93·61	93·75
H	6·24	6·25

Pyridin.

Von Kahlbaum bezogen und wiederholt destillirt. Siedepunkt. 116—117° C.

0·105 Grm. gaben 0·2918 Grm. CO_2 und 0·0634 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_5H_5N
C	75·8	75·9
H	6·7	6·33

Azobenzol.

Dasselbe war Kahlbaum'sches Fabricat und wurde aus Ligroin umkrystallisirt.

0·1300 Grm. gaben 0·3766 Grm. CO_2 und 0·0661 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2$
C	79·00	79·12
H	5·65	5·5

Diphenylamin.

Nachdem das käuflich bezogene Präparat zweimal aus Ligroin umkrystallisirt, wurde es aus einer Retorte destillirt.

0·129 Grm. gaben 0·4039 Grm. CO_2 und 0·0750 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}N$
C	85·4	85·2
H	6·45	6·5

Oxychinolin (Ortho).

Dasselbe von Meister Lucius in Höchst bezogen, wurde mit Wasserdampf wiederholt destillirt, um dann aus einer Retorte fraktionirt zu werden. (Skraup.)

0·1546 Grm. gaben 0·4224 Grm. CO_2 und 0·068 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_9H_7NO
C	74·51	74·5
H	4·93	4·8

Ferridcyankalium.

Das käufliche Salz wurde aus Wasser umkrystallisirt, bei 110 ° C. getrocknet.

0·182 Grm. gaben 0·2234 Grm. CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $3KCN.Fe(CN)_3$
C	22·22	21·88

Schwefelcyankalium.

Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bei 110° C. getrocknet.

0·206 Grm gaben 0·0920 Grm. CO_2.

	Gefunden	Berechnet für CNSKa.
C	12·18	12·37

Jodäthyl.

Über Chlorcalcium getrocknet und mit dem Linnemann'schen Kugelapparat fractionirt, zeigte es den Siedepunkt 73° C.

0·3146 Grm. gaben 0·1800 CO_2 und 0·1011 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_2H_5J
C	15·6	15·38
H	3·50	3·20

Bromäthyl.

Wurde in derselben Weise wie das vorhergehende Präparat gereinigt.

0·3436 Grm. gaben 0·2723 Grm. CO_2 und 0·1400 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_2H_5Br
C	21·61	22·00
H	4·52	4·61

Anthracen.

Dasselbe wurde von Kahlbaum als reines Präparat bezogen, destillirt, aus Eisessig und Essigäther wiederholt umkrystallisirt und zeigte dann, was früher nicht der Fall war, violette Fluorescenz. Schmelzpunkt war 213° C.

0·118 Grm. gaben 0·4070 Grm. CO_2 und 0·0626 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}$
C	94·07	94·38
H	5·97	5·62

Anthrachinon.

Das käufliche unreine Präparat wurde durch wiederholte Sublimation gereinigt.

0.1172 Grm. gaben 0·3470 Grm. CO_2 und 0·0390 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_2$
C	80·73	80·76
H	3·71	3·84

Bernsteinsäure.

Dieselbe wurde eine halbe Stunde mit concentrirter Salpetersäure gekocht und wiederholt durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

0·2012 Grm. gaben 0·3005 Grm. CO_2 und 0·0923 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4(COOH)_2$
C	40·73	40·67
H	5·09	5·68

Nitrobenzol.

Das reine käufliche Präparat wurde wiederholt fractionirt. Siedepunkt 210° C. (uncorr.)

0·1614 Grm. gaben 0·3454 Grm. CO_2 und 0·0645 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5(NO_2)$
C	58·3	58·53
H	4·33	4·07

Chinolinchloroplatinat.

Aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, wurde es an der Luft getrocknet.

0·2069 Grm. gaben 0·2305 Grm. CO_2 und 0·0550 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7NHCl)_2+PtCl_4+2H_2O$
C	30·4	30·7
H	2·9	2·84

Über Oxyphosphinsäuren.

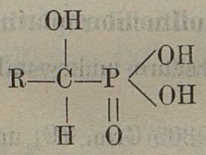
II. Abhandlung.

Von Dr. **Wilhelm Fossek.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1886.)

In einer früheren Mittheilung[1] habe ich für die Oxyphosphinsäuren die folgende Structurformel aufgestellt:



Die weiteren Untersuchungen, die ich in dieser Säurereihe vornahm, bestätigen vollends diese Constitution und lassen auch erkennen, dass dieser Reaction von Phosphortrichlorid auf Aldehyde ein ziemlich allgemeiner Charakter zukommt. Es geben, wie ich im Nachfolgenden zeigen werde, nicht nur die Aldehyde der Fettsäuren, sondern auch Benzaldehyd und Phenanthrenchinon bei der Behandlung mit Trichlorphosphor und Wasser die entsprechenden Oxyphosphinsäuren.

Aber auch anderen, die Carboxylgruppe enthaltenden Körpern, wie den Ketonen und Säureamiden kommt, wie aus der Literatur zu entnehmen ist, die Fähigkeit zu, durch Einwirkung von Chlorphosphor und Wasser, phosphorhältige Säuren zu liefern, welche mit den Oxyphosphinsäuren in nächstem Zusammenhange stehen. So erhielt Michaelis[2] durch Einwirkung von Trichlorphosphor und Aluminiumchlorid auf Aceton ein Product

---

[1] Monatshefte für Chemie 5, 627.

[2] Ber. d. d. ch. G. 1885, 898.

(Diacetonphosphorchlorür $C_6H_{10}O_2PCl$), welches bei der Behandlung mit Wasser unter Salzsäureabspaltung in eine phosphorhältige Säure, die Diacetonphosphinsäure, $C_6H_{13}PO_4 + H_2O$ übergeht. Obgleich diese Säure den Oxyphosphinsäuren nicht ganz analog constituirt ist — sie enthält nach Michaelis eingehenden Untersuchungen ein aus zwei Molekülen condensirtes Acetonmolekül und den Phosphor nicht am C des Carbonyls, sondern an eine CH-Gruppe gebunden

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2—CH \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3—CO—CH—PO(OH)_2 \end{array}$$

— so ist sie doch wie die Oxyphosphinsäuren ein Derivat der unsymmetrischen phosphorigen Säure und in ihren Eigenschaften diesen auffallend ähnlich. Sie ist, wie die Oxyphosphinsäuren, zweibasisch, durch Salpetersäure äusserst schwer oxydirbar und gibt wie diese ein neutrales Calciumsalz, welches in kaltem Wasser leichter löslich ist, als im warmen.

Ganz analog aber den Oxyphosphinsäuren, respective den Monochlorphosphinsäuren, von welchen ich später sprechen werde, sind in ihrer Zusammensetzung jene phosphorhältigen Verbindungen, welche bei der Behandlung der durch die Einwirkung von Pentachlorphosphor auf phenylsubstituirte Säureamide entstandenen Reactionsmasse mit Chloroform und Wasser, aus letzterem auskrystallisiren. Die Entstehung dieser phosphorhältigen Derivate der Säureamide wurde von Wallach[1] zuerst beobachtet. Claus[2] hat sich dann mit ihrer Untersuchung weiter befasst, und sie als zweibasische Säuren von der folgenden Constitution erkannt:

$$\begin{array}{l} \quad\quad Cl \\ \quad\quad | \\ R—C—PO(OH)_2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad N(C_6H_5)_2 \end{array}$$

---

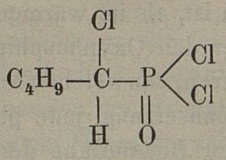
[1] Ber. d. d. ch. G., VIII, 304.

[2] Ber. d. d. ch. G. XIV, 2373.

Beide Forscher schreiben ihre Entstehung einer secundären Reaction des abgespalteten Phosphoroxychlorides auf das Säureamid zu. Da aber bei der Einwirkung von Pentachlorphosphor auf Säureamide auch Phosphortrichlorid in nicht unbeträchtlicher Menge entsteht, dürfte vielleicht dieses diese Reaction hervorbringen. Versuche darüber sind im Gange.

Trichlorid der Oxyisoamylphosphinsäure.

Um weitere Beweise über die Constitution der Oxyphosphinsäuren zu erhalten, wendete ich mich zunächst dem Studium des durch die Einwirkung von fünfach Chlorphosphor auf die Oxyisoamylphosphinsäure entstehenden Trichlorides zu. Die Entstehung desselben habe ich in meiner vorigen Abhandlung schon beschrieben und als dessen muthmassliche Structur die folgende Formel aufgestellt. Die drei OH-Gruppen der Oxyphosphinsäure sind darin durch drei Cl ersetzt:



Da mir damals nur eine geringe Menge dieses Productes zu Gebote stand, konnte ich eine vollkommene Reinigung desselben durch fractionirte Destillation nicht wohl vornehmen und war darum nur in der Lage, die angeführte Zusammensetzung mit annähernd stimmenden Analysenwerthen zu stützen. Die nun im grösseren Massstabe vorgenommene Chlorirung lieferte mir genügend Material, um durch eine fractionirte Destillation im evacuirten Raume zu einem Product zu gelangen, das mir bei der Chlorbestimmung mit Kalk die folgenden mit obiger Formel befriedigend stimmenden Zahlen gab.

0·3891 Grm. Substanz gab 0·7459 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_5H_{10}POCl_3$	Gefunden
% Cl	= 47·65	47·42

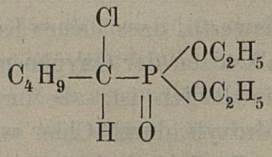
Dieses Trichlorid stellt ein wasserklares, nicht dickflüssiges Öl dar, das bei einem Druck von 12 Mm. zwischen 106—109° überdestillirt. In vollkommen reinem Zustande raucht es nicht an der Luft, färbt sich aber am Licht bald dunkel und spaltet dann Salzsäure ab.

Die Versuche, welche ich mit dem Trichlorid anstellte, zielten vor allem dahin ab, mir eine monochlorirte Phosphinsäure zu schaffen, welche, wie ich in meiner vorigen Abhandlung schon erwähnt habe, durch Reduction in die entsprechende Phosphinsäure überführt werden sollte. Nebenbei sollte die verschiedene Ersetzbarkeit der Chloratome durch Hydroxylgruppen einen weiteren Beweis für das Vorhandensein zweier sauerer und einer alkoholischen Hydroxylgruppe erbringen.

In der That konnte ich durch einen quantitativ ausgeführten Versuch leicht constatiren, dass beim Behandeln des Trichlorids mit Wasser nur 2 Cl als Salzsäure austreten, während das dritte selbst bei längerem Kochen der wässerigen Lösung in seiner Bindung verbleibt.

0·2080 Grm. Trichlorid in circa 100 Grm. H_2O von Zimmertemperatur gelöst, wurden mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt. Die mit verdünnter Salpetersäure gewaschene Fällung von Chlorsilber betrug 0·2658 Grm., während 0·2670 Grm. theoretisch für den Austritt von 2 Cl zu erwarten standen.

Gleichsam als Gegenprobe zu diesem Versuche diente die Bestimmung des Chlorgehaltes in den Producten, welche nach dem Verdampfen der Lösungen des Trichlorids in Wasser und in absolutem Alkohol über Schwefelsäure im evacuirten Raume als Rückstand blieben. Beim Lösen des Trichlorids in absolutem Alkohol entstand der neutrale Äthylester der Chlorphosphinsäure.



Nach Verdunsten des überschüssigen Alkohols und der abgespaltenen Salzsäure im Vacuum hinterblieb er als ein gelbliches Öl, welches ohne weitere Reinigung zur Analyse verwendet wurde.

0·3500 Grm. Substanz gab 0·2190 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{20}O_3PCl$	Gefunden
% Cl	= 14·63	15·27

Dieser Ester scheint flüchtig zu sein.

In Wasser gelöst und im Vacuum zum Trocknen gebracht, entstand aus dem Trichlorid eine schwach gelblich gefärbte, krystallinische und ungemein hygroskopische Masse, welche auf einer Thonplatte abgesaugt und über Kalk und Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, einen Gehalt an Chlor ergab, welcher dem, einer monochlorirten Phosphinsäure ziemlich nahe kommt. Bei der oberflächlichen Reinigung waren scharf stimmende Zahlen nicht zu erwarten.[1]

0·2676 Grm. Substanz gab 0·1908 Grm. AgCl.

	Berechnet auf $C_5H_{12}ClPO_3$	Gefunden
% Cl	= 19·0	18·0

Es war also die monochlorsubstituirte Amylphosphinsäure entstanden. Die zweibasische Natur dieser Säure, wurde durch die Analyse eines neutralen Kalksalzes, welches durch Ausfällen der mit Ammoniak versetzten Lösung der Säure mit Calciumchlorid erhalten wurde, festgestellt.

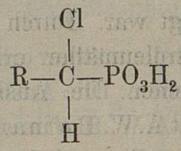
0·2115 Grm. Substanz gab 0·0552 Grm. CaO.

	Berechnet für $C_5H_{10}ClPO_3Ca$	Gefunden
% Ca	= 17·81	18·57

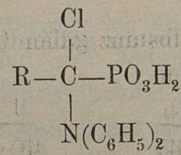
Es ist bemerkenswerth, dass dieses Kalksalz im Gegensatz zu den neutralen Kalksalzen der Oxyphosphinsäuren, im kalten Wasser ebenso wenig löslich ist, als im warmen. Durch die Substitution des Hydroxyls durch Chlor wurde also die Eigenschaft der grösseren Löslichkeit in kaltem Wasser eingebüsst.

[1] Zu dieser sowie zu den im weiteren Verlaufe dieser Arbeit angeführten Analysen wurden nur Substanzen verwendet, welche bei 100° im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet waren.

Die Constitution der Monochlosphorphinsäure ist offenbar die folgende:



Vergleicht man mit dieser die von Claus aus Diphenylacetamid erhaltene Säure



so fällt sofort der nahe Zusammenhang der beiden in die Augen. Diese ist eine Diphenylamidochlorphosphinsäure.

Sowohl der Äthylester der Chlorphosphinsäure, als diese selbst, sollten nun durch Reduction in die Amylphosphinsäure, respective deren Äthylester überführt werden. Zu diesen Versuchen konnte ich direct die Lösungen des Trichlorids in Wasser oder Alkohol benützen. Doch weder Natriumamalgam, noch Zink und Salzsäure, noch Zinkstaub in saurer und alkalischer Lösung, noch Eisen- und Essigsäure führten zu dem gewünschten Erfolg. Durch keines dieser Mittel konnte ich die Substitution des am Kohlenstoff gebundenen Cl durch Wasserstoff herbeiführen. Erst die Anwendung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf die Oxyphosphinsäuren selbst führte in glatter Weise diese Reduction herbei.

Reduction mit Jodwasserstoffsäure.

Fünf Gramm Oxyisoamylphosphinsäure wurden in 50 Grm. rauchender Jodwasserstoffsäure gelöst und durch 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt. Der Inhalt des Rohres erschien nach dieser Zeit vom ausgeschiedenen Jod tief dunkel gefärbt; beim Öffnen zeigte sich kein bedeutender Druck. Nach Entfärbung des Röhreninhalts mit Natriumbisulfit, schüttelte ich die Flüssigkeit mit Äther aus, destillirte diesen ab und erhitzte den braungefärbten Rückstand zur Verjagung des anhängenden Jods durch einige Stunden auf dem Wasserbade. Nachdem so

der grösste Theil anhängenden Jods und Wassers entfernt war, erstarrte das Reactionsproduct zu einem weichen Kuchen, der mit etwas Schwefel vermengt war. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Petroleumäther erhielt ich die Substanz in glänzend weissen Blättchen. Die Ausbeute betrug etwas über 2 Grm. Dieses Product ist A. W. Hofmanns Amylphosphinsäure.[1]

Die Elementaranalyse dieser Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0·3618 Grm. Substanz gaben 0·5322 Grm. CO_2 und 0·2812 Grm. H_2O.

II. 0·1903 Grm. Substanz gaben 0·1375 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_5H_{13}PO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 39·47	40·11	—
H = 8·55	8·63	—
P = 20·39	—	20·22

Der Schmelzpunkt dieser Säure, welche im Aussehen der Oxyisoamylphosphinsäure ganz ähnlich ist, liegt bei 160—162°, wie ihn auch A. W. Hofmann für die Amylphosphinsäure gefunden. Auch lässt sich diese Säure, im Gegensatz zur Oxyisoamylphosphinsäure destilliren.

Die Analyse eines durch Fällung der mit Ammoniak neutralisirten Säure mit Silbersalpeter dargestellten Silbersalzes, bestätigt ihre zweibasischen Eigenschaften.

0·3386 Grm. Substanz gaben 0·2633 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_5H_{11}PO_3Ag_2$	Gefunden
% Ag = 59·01	58·47

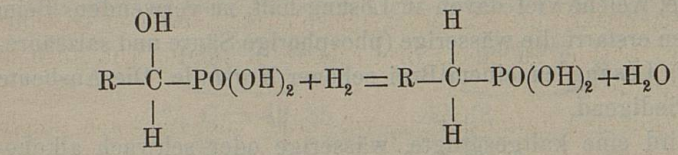
Da A. W. Hofmann die Phosphinsäuren direct durch Oxydation der Phosphine mit Salpetersäure erhielt,[2] so kann wohl über ihre Constitution kein Zweifel sein. Wie in den Phosphinen, steht auch in den Phosphinsäuren das Alkyl in directer Bindung mit dem P, bezüglich mit der Gruppe $PO(OH)_2$.

$$C_5H_{11}-P\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + 3O = C_5H_{11}-P\begin{matrix}OH\\OH\\O\end{matrix}$$

[1] Ber. d. d. ch. G. 6. 303.

[2] Ber. d. d. ch. G. 5. 104.

Durch die Überführung der Oxyphosphinsäuren in die Phosphinsäuren ist mithin ein directer Beweis für die von mir angenommene Constitution der Oxyphosphinsäuren erbracht:

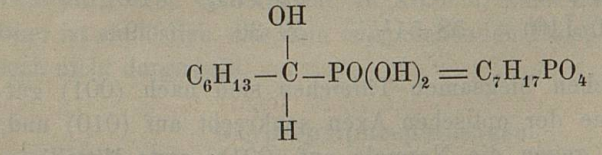


In gleicher Weise und mit demselben Erfolge wie die Oxyisoamylphosphinsäure unterwarf ich auch die Oxyisobutyrphosphinsäure der Reduction mit Jodwasserstoff. Aus heissem Petroleumäther umkrysrallisirt, bekam ich die Isobutyrphosphinsäure als sich fettig anfühlende, glänzend weisse Schuppen, welche bei 100° erweichten und bei 124° schmolzen. A. W. Hofmann gibt den Schmelzpunkt der Isobutyrphosphinsäure[1] bei 100° an. Vielleicht ist diese Schmelzpunktdifferenz einer Verunreinigung meines Productes mit nicht reducirter Oxyisobutyrphosphinsäure, welche bei 168° schmilzt und durch Umkrystallisiren nicht zu entfernen war, zuzuschreiben. Die Elementaranalyse gab befriedigende Zahlen. Auch diese Säure lässt sich destilliren.

0·2785 Grm. Substanz gab 0·3525 Grm. CO_2 und 0·2027 Grm. H_2O.

	Berechnet auf $C_7H_{11}PO_3$	Gefunden
% C =	34·78	34·52
H =	7·97	8·08

Oxyoenanthylphosphinsäure.



Bei der Darstellung dieser Säure ging ich ebenso vor, wie ich dies in meiner vorigen Abhandlung bei der Darstellung niederer Glieder dieser Säurereihe schon beschrieben habe. Da

[1] Ber. d. d. ch. G. 6. 303.

die Oxyoenanthylphosphinsäure in Wasser schwerer löslich ist, als ihre niederen Homologen, ist es nöthig, ein grösseres Quantum heissen Wassers zum Ausziehen der Säure aus der Aldehydschichte, welche viel davon in Lösung hält, zu verwenden. Beim Erkalten erstarrt die wässerige (phosphorige Säure und salzsäurehältige) Lösung zu einem Brei schöner Krystalle. Die Ausbeute ist befriedigend.

Wird eine kaltgesättigte, wässerige oder schwach alkoholische Lösung der Säure der freiwilligen Verdunstung überlassen, so erhält man sie in schönen, grossen Krystallen.

Herr Hofrath Professor von Zepharovich hatte auch diesmal die Güte, die krystallographische Bestimmung derselben vorzunehmen.

Er berichtet:

„Krystallsystem monoklin.

$$a : b : c = 1 \cdot 8442 : 1 : 1 \cdot 9574$$

$$ac(n) = 73°59'$$

Formen: $(100)\infty P\bar{\infty}$. $(001)oP$. $(\bar{3}01)3P\infty$. $(110)\infty P$.

Sechsseitige Täfelchen mit vorwaltendem (001) *n*, den schmalen, schlecht messbaren Seitenflächen (110) *n*. $(\bar{3}01)$; auch zehnseitige Täfelchen, wenn zwischen den letzteren vier unbestimmbare Seitenflächen auftreten.

	Rechnung	Messung	*n*
$(001 \cdot 100)$	73°59′	74°5′	2
$(001 \cdot \bar{3}01)$	—	87 43½	24
$(001 \cdot 110)$	—	82 12½	18
$(\bar{3}01 \cdot \bar{1}10)$	—	62 11½	14
$(110 \cdot \bar{1}10)$	58 51½	59 36	9

Die weichen biegsamen Täfelchen sind nach (001) gut spaltbar. Ebene der optischen Axen senkrecht auf (010) und stark geneigt gegen die Normale auf (001); erste Mittellinie parallel der Orthoaxe.“

Die Oxyoenanthylphosphinsäure zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

Bei 165° beginnt sie zu erweichen, färbt sich dann dunkel und erscheint bei 185° als eine braun gefärbte Flüssigkeit.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0·3043 Grm. Substanz ergab 0·2343 Grm. H_2O und 0·4740 Grm. CO_2

II. 0·5142 Grm. Substanz ergab 0·2963 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_7H_{17}PO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
% C =	42·85	42·48	—
H =	8·67	8·55	—
P =	16·27	—	16·12

Neutrales oxyoenanthylphosphinsaures Calcium wurde durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung der Säure mit Chlorcalcium gewonnen. In heissem Wasser ist es ganz unlöslich, in kaltem schwer löslich.

0·2336 Grm. Substanz ergab 0·0548 Grm. CaO.

	Berechnet für $C_7H_{15}PO_4Ca$	Gefunden
% Ca =	17·09	16·76

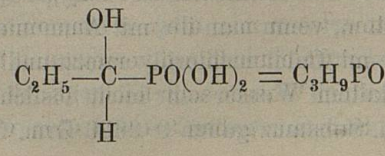
Durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure erhielt ich ebenfalls die entsprechende Önanthylphosphinsäure.

0·2735 Grm. Substanz gaben 0·4721 Grm. CO_2 und 0·2370 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{17}PO_3$	Gefunden
% C =	46·66	46·83
H =	9·44	9·56

Sie schmilzt bei 106° und quillt in wenig Wasser zu einer nicht filtrirbaren Gallerte auf. In Alkohol, Äther und Petroleumäther ist sie löslich. Aus dem entsprechenden Phosphin wurde sie noch nicht dargestellt.

Oxypropylphosphinsäure.



$$C_2H_5—\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—PO(OH)_2 = C_3H_9PO_4$$

Auf die beschriebene Weise aus Propionaldehyd, Phosphortrichlorid und Wasser dargestellt, stellt sie aus Wasser umkrystallisirt seidenglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen dar, welche bei 162° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Äther ist sie sehr leicht löslich, in Benzol ist sie unlöslich.

I. 0·4271 Grm. Substanz gab 0·4007 Grm. CO_2 und 0·2464 Grm. H_2O.

II. 0·2960 Grm. gab 0·2393 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_3H_9PO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
% C	= 25·71	25·54	—
H	= 6·42	6·45	—
P	= 22·62	—	22·14

Beim freiwilligen Verdunsten einer schwach alkoholischen Lösung erhielt ich Krystalle, an welchen Herr Hofrath Prof. von Zepharovich die folgenden Messungen anzustellen die Güte hatte.

„Krystallsystem monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 0·8766 : 1 : (?)$

$ac(n) = 71°$

Vierseitige Täfelchen durch vorwaltendes $(011)oP$, mit schief angesetzten Randflächen $(110)\infty P$, zu welchen ausnahmsweise noch $(120)\infty P2$ hinzutritt. Es wurden gemessen:

$001 : 110 = 75°33'$ (11)
$110 : 1\bar{1}0 = 79·20$ (4)
$001 : 120 = 79·56$ (4)
$120 : 1\bar{2}0 = 60·35$ (1)
$120 : 110 = 21·36$ (2)

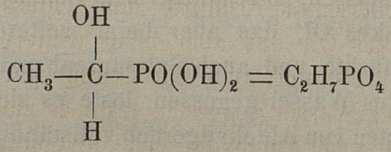
Das neutrale Calciumsalz der Oxypropylphosphinsäure wird erhalten, wenn man die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure mit Calciumchlorid versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

0·1946 Grm. Substanz gaben 0·0606 Grm. CaO.

	Berechnet auf $C_3H_7PO_4Ca$	Gefunden
% Ca	= 22·46	22·24

Das analog dargestellte Bariumsalz ist im kalten und warmen Wasser unlöslich.

Oxyäthylphosphinsäure.



Bei der Darstellung dieser Säure nach der bisher geübten Methode stellten sich mir manche Schwierigkeiten entgegen, die theils in der Natur des Aldehyds, theils in den Eigenschaften der entstandenen Oxyphosphinsäure ihren Grund hatten. Der niedere Siedepunkt des Aldehyds und seine Geneigtheit Condensationen einzugehen, liessen es geboten erscheinen die Vermischung der beiden Substanzen nur unter Eiskühlung und vorsichtig in der Art vorzunehmen, dass der Aldehyd in das Phosphortrichlorid eingetragen wurde. Auf diese Weise wurde das explosionsartige Aufkochen des Aldehyds, das meistens den Verlust des ganzen Kolbeninhalts herbeiführte und stets eintrat, wenn man das Gemisch des Aldehyds mit Chlorphosphor aus der Eiskühlung nahm, vermieden. In der Eiskühlung aber konnte das Gemisch der beiden Flüssigkeiten tagelang verweilen, ohne dass irgend eine Einwirkung stattfand.

Ich ging daher bei der Bereitung der Oxyaethylphosphinsäure in folgender Weise vor. Ein Kölbchen, das die abgewogene Menge (1 Mol.) Phosphortrichlorid enthielt, wurde in einer Klammer derart lose befestigt, dass es leicht umgeschwenkt und in unterstelltes Eiswasser getaucht werden konnte. In das Phosphortrichlorid tauchte das Quecksilbergefäss eines Thermometers, welcher in einem Kork, der drei Bohrungen besass und das Kölbchen verschloss, befestigt war. Die anderen Bohrungen

nahmen das Abflussrohr eines kleinen Tropftrichters, welcher den Aldehyd (4 Mol.) enthielt und ein in eine Spitze endigendes Abzugsrohr auf.

Diese Art der Anordnung gestattete der beim Eintropfen von Acetaldehyd durch den Thermometer wahrnehmbaren Erwärmung sofort durch Eintauchen des Kölbchens in kaltes Wasser entgegenzuwirken und liess den Zeitpunkt, wenn neues Eintropfen von Aldehyd zulässig erschien, erkennen. Wurde die Erwärmung des Kölbcheninhalts während der ganzen Operation nicht über 35° zunehmen gelassen, so resultirte zum Schluss ein honig- bis braungelbes, dickes Öl, das aber beim weiteren Stehen sich immer dunkler färbte und auch Salzsäureabspaltung bemerken liess. In viel kaltes Wasser gegossen, löste es sich unter Erwärmung und Auftreten von Aldehydgeruch vollständig in demselben.

Wird diese Lösung, welche neben der Oxyaethylphosphinsäure auch Salzsäure, phosphorige Säure, Acetaldehyd und dessen Condensationsproducte enthält, am Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, so scheiden sich schwarze Harzmassen ab, die nach der Verdünnung des Syrups mit Wasser durch Filtration davon zu trennen sind. Geschieht dieses Abdampfen, Verdünnen und Filtriren mehrere Male, so resultirt endlich eine honiggelbe, zähe Flüssigkeit, welche ins Vacuum über Kalk und Schwefelsäure gestellt, nach Wochen krystallinisch erstarrt.

Auf poröse Thonplatten gestrichen und vor Luftfeuchtigkeit geschützt, kann man diese Krystallmasse leidlich rein erhalten. Doch ist diese Methode der Reinigung, da die Masse ungemein hygroskopisch ist, mit grossen Verlusten verbunden. Es ist daher zweckmässiger, ein Verfahren zur Reindarstellung der Säure einzuschlagen, nach welchem durch die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze eine Trennung der phosphorigen und Phosphorsäure herbeigeführt wird.

Die von der ausgeschiedenen Harzmasse durch Filtration befreite, die Oxyäthylphosphinsäure neben Salzsäure, phosphoriger und Phosphorsäure enthaltender Flüssigkeit, wird mit Wasser stark verdünnt, mit Ammoniak übersättigt und behufs Ausfällung der phosphorigen und Phosphorsäure in der Kälte mit Calciumnitrat versetzt. Nach Absitzenlassen des gelatinösen Niederschlages in einem möglichst kühlen Raum wird die ober-

stehende Flüssigkeit — es ist eine Lösung von neutralem oxyäthylphosphinsaurem Calcium — abfiltrirt und im Filtrat die Oxyäthylphosphinsäure mit Bleizuckerlösung als unlösliches Bleisalz gefällt.

Der Niederschlag wird gewaschen, in möglichst wenig Wasser suspendirt, die Säure durch Einleiten von Schwefelwasser stoff in Freiheit gesetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte wässerige Lösung am Besten im Vacuum eingedampft. Die hinterbleibende dicke Flüssigkeit erstarrt nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure zu einer weissen Krystallmasse, die reine Oxyäthylphosphinsäure ist.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·2229 Grm. Substanz gaben 0·1576 Grm CO_2 und 0·1102 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_2H_7PO_4$	Gefunden
% C =	19·03	19·28
H =	5·55	5·43

Die Säure schmilzt bei 74—78° und bleibt dann flüssig. Über 100° erhitzt, erleidet sie Zersetzung, bei 120° färbt sie sich dunkel.

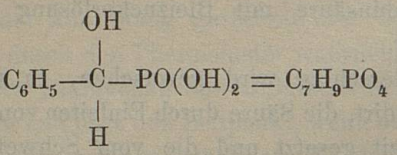
Neutrales oxyäthylphosphinsaures Calcium fällt ebenso wie das neutrale Kalksalz der Oxypropylphosphinsäure erst beim Kochen einer mit Ammoniak und Calciumchlorid versetzten Lösung der Säure als weisser Niederschlag aus. Dabei scheint die Säure sich allerdings etwas zu zersetzen, denn Kalkbestimmungen von Salzen verschiedener Operationen gaben verschieden mit den theoretischen Werthen wenig stimmende Zahlen.

Ein Salz, das ausfiel, bevor noch der Kochpunkt der Lösung erreicht war, gab die folgenden Zahlen:

0·4975 Grm. Substanz gaben 0·1635 Grm. CaO.

	Berechnet auf $C_2H_5PO_3Ca$	Gefunden
% Ca =	24·39	23·47

Oxybenzylphosphinsäure.



Benzaldehyd mit Trichlorphosphor zusammengebracht, vermischt sich unter schwacher Erwärmung. Nach einigen Tagen nimmt das Gemisch eine rothe Farbe an. Wird es nun in die circa 20fache Menge Wasser gegossen, so tritt starke Erwärmung und Abscheidung von Benzaldehyd am Boden des Gefässes ein. Die überstehende wässerige Flüssigkeit enthält die Hauptmenge der entstandenen Oxybenzylphosphinsäure; nicht unerhebliche Mengen davon sind aber auch im Benzaldehyd gelöst und müssen durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser daraus gewonnen werden. Nach dem Verdampfen dieser wässerigen Lösungen erhält man ein meist roth gefärbtes Öl, welches bald zu einem Krystallbrei erstarrt.

Wird dieser auf Thonplatten abgesaugt, getrocknet und in einem kochenden Gemisch von circa 1 Volum Eisessig und 2 Volumen Benzol gelöst, so erhält man beim Abkühlen der Lösung die Oxybenzylphosphinsäure in Form von zu harten Krusten vereinigten Krystallen, welche die inneren Wände des Gefässes überziehen.

In Wasser, Äther, Alkohol und Eisessig ist die Säure leicht löslich, schwerer in Chloroform, unlöslich ist sie in Benzol und Petroleumäther.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 173°.

I. 0·2612 Grm. Substanz gaben 0·1068 Grm. H_2O und 0·4287 Grm. CO_2.

II. 0·6998 Grm. Substanz gaben 0·4020 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_7H_9PO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
% C	= 44·67	44·75	—
H	= 4·78	4·54	—
P	= 16·48	—	16·04

Zur Phosphorbestimmung (II) wurde die Substanz in wässeriger Lösung mit überschüssigem Brom im Rohr eingeschlossen und durch 12 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit war der von Brom noch roth gefärbte Röhreninhalt mit weissen Krystallblättchen erfüllt. Auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen — das Filtrat diente zur P-Bestimmung — und aus Äther umkrystallisirt, erwiesen sich diese als Parabrombenzoesäure. Sie schmolzen bei 244—246° (für die Parabrombenzoesäure ist nach Hübner, Ohly und Philipp[1] der Schmelzpunkt 252° angegeben) enthielten Brom, lösten sich in Sodalösung mit Kohlensäureentwicklung, waren fast unlöslich in kaltem Wasser und fielen in rauchender Salpetersäure gelöst, beim Versetzen dieser Lösung mit Wasser als weisser Niederschlag aus der Lösung. Dieser zeigte genau den Schmelzpunkt der Parabromnitrobenzoesäure,[2] (199°), welche eben aus Parabrombenzoesäure durch Lösen in concentriter Salpetersäure und Verdünnen dieser Lösung mit Waser erhalten wird.

Durch diese Eigenschaften ist wohl die Identität des erhaltenen Bromproductes mit der Parabrombenzoesäure festgestellt.

Das saure Bariumsalz der Oxybenzylphosphinsäure wird erhalten, wenn man die wässerige Lösung der Oxybenzylphosphinsäure mit Bariumcarbonat versetzt. Es fallen nach einiger Zeit, früher nach Alkoholzusatz schöne, seidenglänzende Blättchen aus der Lösung.

0·3370 Grm. Substanz gaben 0·1535 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_7H_8PO_4ba$	Gefunden
% Ba	= 26·81	26·78

Das neutrale Bariumsalz der Oxybenzylphosphinsäure entsteht beim Vermengen einer heissen mit Ammoniak neutralisirten Lösung der freien Säure mit Bariumnitrat.

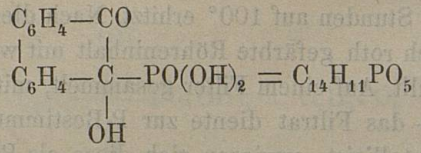
0·3172 Grm. Substanz gaben 0·2296 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet auf $C_7H_7PO_4Ba$	Gefunden
% Ba	= 42·45	42·56

[1] Ann. d. Ch. 143, 247.

[2] Fittig und König, A. d. Ch. 144, 283.

Monohydroxy-phenanthrenchinon-phosphinsäure.



$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-C-PO(OH)_2 = C_{14}H_{11}PO_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OH \end{array}$$

Die Verbindungen, die das Phenanthrenchinon mit primärem Natriumsulfit und ferner mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin eingeht, haben dessen Natur als Diketon wohl ausser Zweifel gestellt. Auch mit Trichlorphosphor und Wasser reagirt es in glatter Weise unter Bildung einer entsprechenden Oxyphosphinsäure. Analog der Natriumbisulfitverbindung tritt aber nur eine Carbonylgruppe des Phenantrenchinons mit der unsymmetrisch phosphorigen Säure in Bindung.

Wird Phenanthrenchinon in überschüssigem Trichlorphosphor gelöst, diese Lösung durch wenige Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann in Wasser gegossen, so erfolgt anfänglich unter starker Erwärmung des Wassers eine vollkommene Lösung, beim Abkühlen der Flüssigkeit aber beginnt ein Herausfallen fleischfarbig gefärbter Flocken, bis endlich die Lösung zu einem Brei gesteht.

Um das entstandene Product von geringen Mengen anhängenden Harzes und der phosphorigen Säure, welche durch die Zersetzung des überschüssig in Verwendung genommenen Phosphortrichlorids entstanden ist, zu befreien, wird die auf einem Filter gesammelte Ausscheidung in kochendem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt wird, wieder gelöst und heiss vom nun ausgeschiedenen Harz abfiltrirt. Aus dem erkalteten Filtrat fallen nun, namentlich nach Zusatz von etwas Salzsäure, dieselben fleischfarbigen Flocken, welche unter dem Mikroskop undeutlich krystallinische Structur zeigen, in vollständiger Reinheit nieder.

Über der Pumpe abgesaugt und auf eine poröse Thonplatte gestrichen, schrumpft der voluminöse Niederschlag immer mehr zusammen, färbt sich dunkler und bildet endlich nach Verlust aller Feuchtigkeit und der anhaftenden Salzsäure eine spröde braune Haut. Die Ausbeute kommt der theoretisch berechneten nahe.

Die Elementaranalyse zeigt, dass nur eine CO-Gruppe des Phenantrenchinons mit dem Chlorphosphor in Reaction trat.

0·2997 Grm. Substanz gaben 0·6334 Grm. CO_2 und 0·1052 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}PO_5$.	Gefunden
C	= 57·90	57·63
H	= 3·70	3·84

Diese Säure, welche ich ihrer Constitution nach Monohydroxy-phenanthrenchinon-phosphinsäure benennen will, schmilzt bei 125—128°. Sie ist in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig mit röthlicher Farbe leicht löslich und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als anscheinend amorphe Haut zurück. Beim Versetzen der Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure fällt sie in röthlichen, beim Versetzen mit Salpetersäure in gelben Flocken aus der Flüssigkeit.

Bei längerem Kochen einer wässerigen Lösung, sowie beim Erhitzen mit einer Eisensulfatlösung und beim Einleiten von Schwefligersäure gehen Veränderungen vor sich, die zu ihrer Aufklärung noch eines weiteren Studiums bedürfen. In Ammoniak löst sich die Säure mit gelber Farbe. Diese Lösung lässt nach einiger Zeit einen ebenso gefärbten Niederschlag fallen.

Kalilauge verursacht eine grüne Färbung, Baryt und Kalksalze geben grüne Fällungen.

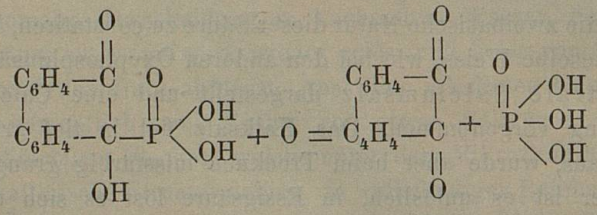
Um die zweibasische Natur dieser Säure zu constatiren, habe ich auf dieselbe Weise, wie bei den anderen Oxyphosphinsäuren das neutrale Calciumsalz dargestellt und eine Calciumbestimmung vorgenommen. Das Kalksalz fiel in tief grünen Flocken aus, wurde aber beim Trocknen missfärbig graugrün. In Wasser ist es unlöslich, in Essigsäure löst es sich unter Abscheidung brauner Flocken.

0·1370 Grm. Substanz gaben 0·0324 Grm. CaO.

	Berechnet auf $C_{14}H_9PO_5Ca$	Gefunden
% Ca	= 17·08	16·88

Kaliumpermanganat wirkt wie auf die anderen Oxyphosphinsäuren auch auf diese aus Phenanthrenchinon entstandene schon in der Külte oxydirend. Die quantitative Verfolgung dieses Spaltungsprocesses — bei den Oxyphosphinsäuren aus Aldehyden in Aldehyd und Phosphorsäure — war aber bei den aus Aldehyden entstandenen Säuren wegen der zu leichten Oxydirbarkeit des abgespaltenen Aldehydes nicht wohl durchführbar; bessere Bedingungen dazu bot aber diese Säure, welche als anderen Componenten ein schwerer oxydirbares und in Wasser unlösliches Keton enthielt. Bei dieser Säure schien es von vornhinein wahrscheinlich, dass eine rasche Entfärbung des Chamäleons nur insolange eintreten wird, als noch Sauerstoff zur Überführung der Gruppe $PO(OH)_2$ in H_3PO_4 verwendet wird. Da das Phenantrenchinon in der Kälte von Kaliumpermanganat nicht leicht oxydirt wird, so war zu erwarten, dass die Erreichung dieses Stadiums durch eine länger andauernde Chamäleonfärbung ersichtlich gemacht wird.

In der That gelingt es bei Zusatz einer titrirten Permanganatlösung zu einer verdünnten mit etwas Schwefelsäure angesäuerten wässerigen Lösung der Monohydroxyphenanthrenchinonphosphinsäure, selbst in der durch die ausgeschiedenen gelben Flocken des Phenantrenchinons getrübten Flüssigkeit sehr leicht durch das Gefärbtbleiben der Lösung den Punkt zu erkennen, wo die Spaltung der Säure in Phosphorsäure einerseits und Phenantrechinon andererseits vollzogen erscheint.



Ein mit 0·0794 Grm. Substanz quantitativ ausgeführter Versuch ergab an H_3PO_3 0·0239 Grm. gegen die theoretische Menge 0·0224 Grm., während die ausgeschiedene auf einem Filterchen gesammelte und gewaschene Phenantrenchinonmenge (vom richtigen Schmelzpunkt 202°) 0·0540 Grm. gegen 0·0569 Grm. der theoretischen Menge betrug.

Auch mit Bromwasser scheint die Oxydation glatt zu verlaufen. Dabei scheidet sich ein gelber bromhaltiger Körper aus, der noch weiter untersucht werden soll.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich auch über die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Anthrachinon und Benzochinon Versuche angestellt habe. Auf ersteres ist Phosphortrichlorid auch beim Erwärmen im Rohr auf 150° ohne Einwirkung geblieben, das letztere verwandelte sich unter einer äusserst heftigen Reaction in das Chlorhydrochinon — dem Producte das bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Chinon entsteht.

Über die Einwirkung von Natrium auf einige Bromsubstitutionsproducte des Benzols.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1886.)

Die nachstehend mitzutheilenden Versuche sind schon vor mehreren Jahren begonnen und vielfach unterbrochen, nach Massgabe der verfügbaren Zeit weitergeführt worden; dieselben sind unvollständig und die durch dieselben zu erledigenden Fragen keineswegs endgiltig beantwortet. Trotzdem erlaube ich mir die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, da ich durch andere mein Interesse in höherem Masse in Anspruch nehmende Arbeiten verhindert bin, diese Untersuchung fortzusetzen und das bereits vorliegende Materiale doch geeignet ist, die bei ähnlichen früher angestellten Versuchen, von anderer Seite gemachten Beobachtungen richtig zu stellen.

Die Untersuchung erstreckte sich auf das Studium der Einwirkung von Natrium auf Para- und Meta-dibrombenzol und auf das symmetrische Tribrombenzol. Diese Reaction ist bei dem Paradibrombenzol schon im Jahre 1869 von Riese studirt und die Resultate in dessen Inauguraldissertation, später auch noch in Liebig's Annalen veröffentlicht worden. Ich hatte diese Arbeit übersehen, als ich meine Versuche in Angriff nahm; sie führten übrigens zu mit Riese's Beobachtungen nicht übereinstimmenden Resultaten.

Paradibrombenzol. Dasselbe war aus der Fabrik von Schuchardt in Görlitz bezogen; es hatte den richtigen Schmelz- und Siedepunkt, war also rein. Es wurde in mit Chlorcalcium ent-

[1] Riese-Liebig's Annalen. Bd. 164, pag. 161.

wässerten, über Chlorcalcium abdestillirten und schliesslich bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung mit metallischem Natrium gekochten Äther aufgelöst und dünne Scheibchen blanken Natriums eingetragen, die Lösung dann am Wasserbade, am Rückflusskühler, der mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen war, erhitzt. Bald zeigt sich auf dem Natrium an einzelnen Stellen Dunkelwerden und nach einiger Zeit setzt sich darauf eine dichte, beinahe schwarze Kruste an. Durch Drücken mit einem Glasstabe kann man dieselbe ablösen, so dass das blanke Natrium wieder sichtbar wird. Als am dritten Tage der Einwirkung die Reaction beendet schien, wurde der Äther abgegossen und der Rückstand so lange mit wasserhältigem Äther behandelt, bis das noch vorhandene Natrium oxydirt war; die ätherischen, gelb gefärbten Flüssigkeiten wurden vereinigt, der Äther abdestillirt. Der Rückstand, eine gelbe, weiche, durchsichtige Masse, die deutlich nach Diphenyl roch, wurde in ähnlicher Weise verarbeitet, wie es Riese mit seinem analogen Producte that. Bei der Destillation des Rückstandes ging zuerst eine kleine Menge Benzol, dann Diphenyl über; bei höherer Temperatur destillirte ein sehr bald zu einer Masse von butterartiger Consistenz erstarrendes Öl, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol gereinigt wird. Die als schneeweisses Pulver erhaltene Substanz hat alle Eigenschaften des von Riese bei dieser Reaction entdeckten Paradiphenylbenzols, das von Schultz später noch als Nebenproduct der Diphenyldarstellung erhalten und genauer studirt worden ist. Es ist aber noch nicht ganz rein, was daran zu erkennen ist, dass bei der Schmelzpunktbestimmung ein Theil der Probe weit über die Temperatur hinaus, bei welcher Paradiphenylbenzol flüssig wird, fest bleibt. Die beiden Substanzen sind durch fractionirte Sublimation sehr leicht zu trennen, die schwerer schmelzbare, ein Kohlenwasserstoff, der hier in so geringer Menge auftritt, dass über ihn nichts weiter ermittelt werden konnte, sublimirt viel schwerer und wird erst über 285° flüssig. Wie Schultz schon anführt, konnte auch ich mich überzeugen, dass entgegen der Angabe Riese's *p*-Diphenylbenzol in kochendem Alkohol, wenn auch nur schwer, löslich ist. In der Retorte bleiben bromhältige amorphe, bei weiterem Erhitzen sich zersetzende Körper zurück.

Das Hauptproduct der Einwirkung ist, wie bereits aus Riese's Arbeit bekannt ist, in Äther unlöslich und bleibt daher bei der Extraction der Reactionsmasse mit diesem Lösungsmittel, bei dem Bromnatrium zurück. Dieser Rückstand wurde durch Waschen mit Wasser von Bromnatrium und Ätznatrium befreit, getrocknet, dann in Benzol, in welchem es sich leicht mit brauner Farbe löst, aufgenommen und durch Alkohol wieder ausgefällt. Nachdem diese Procedur mehrmals wiederholt worden war, wurde die Substanz, ein hellgelbes, amorphes, in seinen Eigenschaften der Beschreibung von Riese's Körper durchaus entsprechendes Pulver analysirt.

I. 0·2943 Grm. Substanz gaben 0·8180 Grm. Kohlensäure und 0·1065 Grm. Wasser.

II. 0·3869 Grm. Substanz gaben 0·1935 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_{48}H_{32}Br_2$
	I.	II.	
C	75·80	—	75·00
H	4·02	—	4·17
Br	—	21·28	20·84

Bei einer zweiten Darstellung wurde der Körper wieder analysirt und hiebei ein höherer Kohlenstoffgehalt, der mit dem von Riese gefundenen nahe übereinstimmte, erhalten:

0·2793 Grm. Substanz gaben 0·7950 Grm. Kohlensäure und 0·1114 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Riese	
C	77·62	77·49	— —
H	4·43	4·07	— —
Br	—	—	17·78 17·58

Der Rest der Substanz, welcher zu dieser Analyse gedient hatte, wurde nun noch mehrmals mit Benzol gelöst und mit Alkohol gefällt und nun wurden bei der Analyse mit dem oben angeführten sehr nahe übereinstimmende Zahlen erhalten:

I. 0·2499 Grm. Substanz gaben 0·6905 Grm. Kohlensäure und 0·0986 Grm. Wasser.

II. 0·2345 Grm. Substanz gaben 0·1123 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_{48}H_{32}Br_2$
	I.	II.	
C	75·35	—	75·00
H	4·38	—	4·17
Br	—	20·38	20·84

Es scheint sich also unter den gegebenen Verhältnissen vorzugsweise ein Körper von der Formel $C_{48}H_{32}Br_2$ zu bilden, dessen Entstehung durch eine kettenartige Aneinanderreihung von acht in der Parastellung miteinander verknüpften Phenylenen leicht zu erklären ist, von denen die am Ende der Reihe stehenden noch je ein Bromatom, ebenfalls in der Parastellung mit dem an dieses Phenylen gebundenen Phenylen, enthalten. Diese Auffassung entspricht der Zusammensetzung der Substanz und ist jedenfalls ungezwungener, als jene, welche Riese, auf Grund der Analyse seines Körpers, allerdings mit grösster Reserve, als ein ungefähres Bild der Reaction in eine von ihm selbst „monstruös" genannte Gleichung fasst.

Die Entstehung des von mir isolirten Körpers würde in einfacher Weise durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:

$$8C_6H_4Br_2 + 7Na_2 = Br(C_6H_4)_8Br + 14NaBr.$$

Diese Gleichung berücksichtigt wohl nicht die als Nebenproducte entstehenden Körper, Benzol, Diphenyl, Diphenylbenzol und die bromreicheren, in Äther löslichen Substanzen, welche möglicherweise eine analoge Zusammensetzung, aber ein kleineres Molekulargewicht haben.

Der Körper fängt bei 220° an zu sintern, wird dann allmählich weich, färbt sich dunkler und ist bei 265° ganz geschmolzen; er ist unlöslich in Äther und Alkohol, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Um zu sehen, ob die Zahl der durch diese Reaction zu verknüpfenden Phenylene in diesem Producte ihre Grenze erreicht hat, wurde der Versuch nochmals wiederholt und die Dauer der Einwirkung verlängert. Es wurde ganz wie im früheren Falle operirt und 130 Stunden erhitzt, die Reactionsmasse dann wie oben behandelt. Der hier entstandene, in Äther unlösliche Körper unterscheidet sich in seinen äusseren Eigenschaften nicht von dem früher beschriebenen, er hat aber einen bedeutend geringeren Procentgehalt an Brom.

I. 0·4477 Grm. Substanz gaben 0·1434 Grm. Bromsilber.

II. 0·3983 Grm. Substanz gaben 0·1307 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_{78}H_{52}Br_2$
	I.	II.	
Br....	13·63	13·96	13·93

Die für diesen Bromgehalt berechnete Molekularformel entspricht einer Verbindung von dreizehn Phenylenen, die auch in der Parastellung gebunden gedacht werden müssen, von denen die am Ende der Reihe stehenden noch je ein Bromatom binden; es ist hier, wenn wir die Entstehung analog der früher beschriebenen Substanz annehmen, nachstehende Gleichung der Ausdrücke für die Reaction, wie sie ohne Rücksicht auf die gebildeten Nebenproducte verlauft:

$$13C_6H_4Br_2 + 12Na_2 = Br(C_6H_4)_{13}Br + 24NaBr.$$

Die Substanz sintert beim Erhitzen im Röhrchen bei ungefähr 245°, wird bei fortgesetztem Erhitzen weich und dunkel und ist erst um 300° vollständig geschmolzen; auch der höhere Schmelzpunkt spricht dafür, dass diese Substanz ein grösseres Molekulargewicht hat, als die zuerst besprochene und wenn auch die ausgesprochene Ansicht über die Constitution dieser Substanzen nicht als erwiesen angesehen werden kann, so hat sie doch einige Wahrscheinlichkeit für sich.

Die Substanz ist unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Ob es möglich ist, die Phenylenkette durch längere oder vielleicht abgeänderte Einwirkung noch grösser zu machen, wurde nicht ermittelt.

Metadibrombenzol. Unter denselben Umständen wurde die Reaction auch mit dem flüssigen Metadibrombenzol durchgeführt, welches auf meinen Wunsch nach der Methode von V. Meyer und Stüber in der Fabrik von Schuchardt dargestellt worden ist; das Präparat erwies sich bei der Prüfung als vollkommen rein.

Die Reaction verlauft unter ganz denselben Erscheinungen, wie bei der Paraverbindung. Nach zweitägiger Reinigung wurde der Äther abgegossen, der Rückstand zur Oxydation des überschüssigen Natriums mit wasserhältigem Äther behandelt, die vereinigten Ätherextracte abdestillirt; der Rückstand sieht ganz so aus, wie der entsprechende der Paraverbindung; er wurde in eine Retorte gegeben und erhitzt; zuerst geht Diphenyl über, bald aber ein schweres aromatisch riechendes Öl, welches auch nach längerer Zeit nicht erstarrt. Benzol konnte hier nicht constatirt werden, wohl nur, weil ich des hohen Preises des Metadibrombenzols halber, mit kleineren Quantitäten arbeiten musste; ausserdem bleiben in der Retorte bei weiterem Erhitzen sich unter Verkohlung zersetzende bromhältige Substanzen zurück.

Das in Äther Unlösliche wurde mit Wasser von den anorganischen Substanzen befreit und dann wie die Paraverbindung durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol gereinigt. Die Analyse zeigt, dass diese der Metareihe angehörige Substanz isomer ist mit der bromreicheren der beiden Körper aus der Parareihe, dass also auch ihr die Formel $C_{48}H_{32}Br_2$ zukömmt.

0·3574 Grm. Substanz gaben 0·1801 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{48}H_{32}Br_2$
Br	21·43	20·84

Die Substanz ist ein gelbes amorphes Pulver, welches an seinen äusseren Eigenschaften von der isomeren Paraverbindung

nicht zu unterscheiden ist; wie das aber zu erwarten war, hat sie einen niedrigeren Schmelzpunkt. Sie fängt bei 160° an zu sintern, färbt sich dann unter allmälicher Erweichung dunkler und ist bei circa 220° ganz geschmolzen.

Das Verhalten gegen Lösungsmittel stimmt mit jenem der Paraverbindungen überein.

Auch bei der Metaverbindung wurde ein Versuch mit bedeutend längerer Reactionsdauer ausgeführt. Der Erfolg war derselbe, wie beim Paradibrombenzol; es wurde ein Körper mit jenen der drei bereits besprochenen, sehr ähnlichen Eigenschaften erhalten, welche nach analoger Reinigung denselben Bromgehalt hatte, wie die unter gleichen Bedingungen dargestellte Paraverbindung.

0·3855 Grm. Substanz gaben 0·1222 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{78}H_{52}Br_2$
Br	13·49	13·93

Der Schmelzpunkt liegt tiefer als der der isomeren Para, höher als der der bromreicheren Metaverbindung. Die Substanz fängt bei 200° zu sintern an und ist bei etwa 250° ganz geschmolzen. Die öfters genannten Lösungsmittel verhalten sich hier wie bei den anderen beschriebenen Substanzen.

Aus diesen Versuchen scheint also hervorzugehen, dass bei Einwirkung von Natrium auf Para- und auf Metadibrombenzol in ätherischer Lösung eine Verknüpfung von Benzolresten in grösserer Anzahl möglich ist, dass es hingegen nicht gelingt, alles Brom, unter ringförmiger Schliessung der Kette von Benzolresten, zu eliminiren. Ob es nur dem Zufalle zu verdanken ist, dass bei den beschriebenen Versuchen in der Meta- und Parareihe zwei Verbindungen von gleicher Zusammensetzung erhalten wurden, oder ob thatsächlich diese Verbindungen mit 8, beziehungsweise 13 Phenylen leichter entstehen, als solche von anderem Molekulargewicht, ist eine Frage, welche auf Grund des vorliegenden Versuchsmateriales nicht entschieden werden kann. Interessant wäre es jedenfalls, auch das Verhalten des Orthobibrombenzols

gegen Natrium zu studiren, bei welchem das Gelingen vollständiger Bromentziehung am ehesten zu erwarten wäre.

Tribrombenzol (1 : 3 : 5). Auch dieses Präparat stammte aus der Fabrik von Schuchardt. Es wurde wie die beiden Dibrombenzole in absolut ätherischer Lösung mit Natrium behandelt. Nach 55stündigem Kochen am aufsteigenden Kühler wurde auffallenderweise nahezu das ganze Tribrombenzol unverändert wieder erhalten; ausserdem fand sich nur eine geringe Menge stickstoffhältiger Schmiere, offenbar von einer Verunreinigung des aus Tribromanilin dargestellten Tribrombenzols stammend, vor. Natrium wirkt also auf das symmetrische Tribrombenzol unter den angeführten Versuchsbedingungen nicht ein.

Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron.

Von **M. Hönig** und **E. Zatzek.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1886.)

Vor Kurzem hat Gläser (Monatshefte VI, 329) die Behauptung aufgestellt, dass neutrale Lösungen von unterschwefligsaurem Natron durch Kaliumpermanganat in der Kochhitze vollständig oxydirt werden, d. h. sämmtlicher Schwefel des genannten Salzes in Schwefelsäure überführt wird. Früher schon hatten wir den Nachweis geführt (Monatsheft IV, 738), dass bei gewöhnlicher Temperatur nur in alkalischer Lösung vollständige Oxydation stattfindet und wir haben nunmehr, durch Gläser's Arbeit veranlasst, unsere früheren Versuche wieder aufgenommen, erweitert durchgeführt und dabei gefunden, dass auch in der Kochhitze nur in alkalischer, nicht aber — wie Gläser angibt — in neutraler Lösung vollständige Oxydation bewerkstelligt wird.

Wir suchen diesen Nachweis auf indirectem Wege zu erbringen, da uns dieser vollkommen einwurfsfrei erscheint, während die directe Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure bekanntermassen an Fehlerquellen gebunden ist, wodurch geringe Differenzen gegenüber den theoretisch ermittelten Werthen sehr leicht als Versuchsfehler angesehen und vernachlässigt werden können.

Unsere Beweisführung stützt sich auf die Erwägung, dass bei vollständiger Oxydation in dem Filtrate, welches nach der Fällung der entstandenen Schwefelsäure erhalten wird, keinerlei Schwefelverbindung mehr beobachtet, demnach durch Behandlung dieses Filtrats mit Chlor oder Brom eine neuerliche Schwefelsäurebildung nicht hervorgerufen werden kann.

Wir haben demzufolge wiederholt Mengen von 1 bis 2 Grm. unterschwefligsauren Natrons in neutraler wässeriger Lösung bei

Kochhitze so lange mit Chamäleon versetzt, bis dauernde Rothfärbung eintrat, den Überschuss des letzteren mit Alkohol weggenommen, vom gebildeten Niederschlage filtrirt, im Filtrate die Schwefelsäure in gewohnter Weise gefällt und das neuerlich gewonnene Filtrat in der Wärme mit Bromwasser digerirt. Jedesmal entstand, fast unmittelbar nach dem Zufügen des Bromwassers in der Lösung ein deutlicher Niederschlag von Baryumsulfat und damit ist der Beweis erbracht, dass durch das Kaliumpermanganat unter den angeführten Bedingungen nicht aller Schwefel des Natriumthiosulfats in Schwefelsäure überführt wurde. Wahrscheinlich wird ein geringer Theil blos zu Dithionsäure oxydirt, denn dieser kommt von allen Thionsäuren allein die Eigenschaft zu, in der Kochhitze nicht durch Kaliumpermanganat, wohl aber durch Halogene höher oxydirt zu werden.

Stellt man den gleichen Versuch in alkalischer Lösung sowohl bei gewöhnlicher, wie bei höherer Temperatur an, so bleibt die von der gebildeten Schwefelsäure befreite Lösung nach dem Zusatz von Bromwasser vollkommen klar.

Dass Gläser bei seinen directen Bestimmungen der Schwefelsäure Werthe erhielt, die mit den von der Theorie verlangten ziemlich gut übereinstimmen, erklärt sich sehr leicht aus der bekannten Thatsache, dass das aus Lösungen von schwefelsauren Alkalien niederfallende Baryumsulfat stets erhebliche Mengen von Alkali mit sich reisst, und trotz guten Waschens hartnäckig zurückhält.

Damit ist wohl auch der Satz, den Morawski und Stingl (Journ. f. pr. Ch. 18. 86) aufgestellt haben und welcher besagt, dass bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Lösungen oxydirbarer Körper unter Ausschluss freier Mineralsäuren vollständige Oxydation stattfindet, unhaltbar geworden, denn er besitzt nicht nur für das unterschwefligsaure Natron, wie wir nachgewiesen haben, sondern auch beispielsweise für das Glycerin und den Äthylalkohol, welche von den genannten Forschern in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen wurden, keine Anwendbarkeit. Für das Glycerin haben in jüngster Zeit R. Benedikt und R. Zsigmondy (Chem. Zeitg. 9, 975) nachgewiesen, dass nur in stark alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vollständige Oxydation zu Oxalsäure bewirkt wird

und bezüglich des Alkohols hat der Eine von uns, gelegentlich einer anderen Versuchsreihe, wiederholt Gelegenheit gefunden, sich zu überzeugen, dass in neutraler Lösung neben Essigsäure, Aldehyd in deutlich nachweisbarer Menge entsteht.

Ebensowenig können wir der weiteren Behauptung von Morawski und Stingl, dass der bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in neutraler Lösung entstehende Niederschlag stets der Formel $KH_3Mn_4O_{10}$ entspricht, beistimmen. Am einfachsten wird diese Annahme durch das Verhalten der Sulfite gegenüber übermangansaurem Kali widerlegt. Wir haben früher schon gezeigt und neuerlich bestätigt gefunden, dass dieselben thatsächlich in neutraler Lösung vollständig oxydirt werden, jedoch gelangen, je nach der Concentration der Lösungen, verschiedene Mengen an Kaliumpermanganat zum Verbrauch. Dieselbe Menge von Sauerstoff wird also unter verschiedenen Bedingungen von verschieden grossen Mengen übermangansauren Kali's geliefert und es folgt logischerweise daraus, dass die hiebei entstehenden Manganite eine wechselnde Zusammensetzung haben müssen.

Leider lässt sich der Beweis nicht noch überdies durch die Analyse der gebildeten Niederschläge erbringen, weil nach den übereinstimmenden Resultaten, welche verschiedene Forscher gefunden haben, dieselben durch das Waschen mit Wasser in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung eine nicht unbedeutende Veränderung erleiden.

Bemmelen, welcher sich sehr eingehend mit dem Studium der Manganite beschäftigt hat (Journ. f. pr. Ch. 23, 341), sagt unter Anderem über diesen Gegenstand (S. 348): „Es lässt sich nun sehr gut erklären, warum viele Chemiker keine constanten Zahlen bei der Bereitung von Manganiten erhalten haben und vergeblich versuchten, Verbindungen nach einfachen Formeln zu erhalten. Sie hatten Dissociationsproducte unter den Händen und zerlegten diese noch weiter durch das Auswaschen mit kaltem oder heissem Wasser". Und dann weiter an anderer Stelle (S. 380): „Selbst die Verbindung von Morawski und Stingl durch die Reduction von Kaliumpermanganat mittelst Glycerin, Alkohol, Oxalsäure u. s. w. erhalten — als $8\,(MnO_2)\,K_2O\,3H_2O$ — hat wohl keine constante Zusammensetzung. Alder Wrigt und

Menke erhielten nach dieser Methode Präparate mit 12, $17^1/_2$, $6^1/_3$ Molekulen MnO_2 auf 1 Molekul K_2O, statt immer mit 8 Molekulen MnO_2. Alle diese Präparate stellen nur eine, bis zu einem gewissen Grade durch Wasser dissociirte Verbindung von Mangandioxyd, Kali und Wasser dar. Wenn die Verbindung auch bei ihrer Bereitung erst viel Kali, Kalk u. s. w. enthält, so vermag Wasser eine gewisse Menge zu ersetzen u. s. w."

Post, welcher fand (Berl. Ber. 13, 50), dass alle Mangandioxydverbindungen so schwer auszuwaschen sind und bei fortgesetzter Anwendung von grösseren Mengen Wasser immer noch Alkali, Kalk u. s. w. verlieren, so dass es unsicher bleibt, ob ein Präparat schon für die Analyse genügend rein ist, nimmt infolge dessen an, dass die Art und Weise, wie der Kalk u. s. w. mit dem Mangandioxyd gebunden ist, nicht chemischer Natur sein kann.

Esenso weist Lunge (Dingler 242, 374) darauf hin, dass die sämmtlichen mühevollen Analysen von Post, welche sich auf gewaschenen Weldonschlamm beziehen, für die Beurtheilung dieser Frage werthlos sind, weil sich der Schlamm dabei zersetzen kann.

Mit Rücksicht auf diese uns bekannten Thatsachen haben wir seiner Zeit, um ein annäherndes Bild über die bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstehenden Manganniederschläge zu gewinnen, diese nur solange gewaschen, bis die alkalische Reaction der Waschwässer nicht mehr deutlich wahrnehmbar war und dann für die Zusammensetzung derselben Werthe gefunden, die am angenähertsten der Formel $KH_3Mn_3O_8$ entsprechen.

Wie sehr die Zusammensetzung der Niederschläge durch fortgesetztes Waschen mit Wasser verändert wird, davon haben wir uns jetzt, zur weiteren Bestätigung des früher Angeführten, wiederholt überzeugt. Ein in alkalischer Lösung von Natriumthiosulfat mit Chamäleon bei gewöhnlicher Temperatur erhaltener Niederschlag wurde so lange gewaschen, bis die Waschwässer bei der Prüfung mit Phenolphtaleïn keine Spur einer alkalischen Reaction mehr zeigten und sich ebenso vollkommen frei von Schwefelsäure erwiesen, hierauf bei 100° im Vacuum getrocknet und analysirt.

1. 0.9069 Grm. Substanz gaben 0.7773 Crm. Mangansulfid, das entspricht 54,18 Perc. Mangan.
2. 1.2030 Grm. Substanz lieferten 1.0345 Grm. Mangansulfid, das ist 54,36 Perc. Mangan.

Zwei in neutraler Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erzeugte Niederschläge und wie oben gewaschen, ergaben folgende Resultate:

1. *a)* 0·4817 Grm. Substanz gaben 0.4220 Grm. Schwefelmangan = 55,38 Perc. Mangan.
   b) 1.6315 Grm. Substanz gaben 1·4253 Grm. Schwefelmangan = 55,23 Perc. Mangan.
2. *a)* Aus 1.4290 Grm. Substanz wurden 1.2337 Grm. MnS erhalten, welche 54,57 Perc. Mangan entsprechen.
   b) Aus 1.9464 Grm. Substanz resultirten 1.6643 MnS = 54,05 Perc. Mangan.

Die meisten der hier gefundenen Werthe für Mangan entsprechen sehr gut denjenigen, welche die Formel $KH_3Mn_5O_{12}$ verlangt, nichtsdestoweniger wäre es, Obigem nach, sehr übereilt, wenn wir behaupten wollten, die in den Lösungen ursprünglich entstandenen Niederschläge haben die Zusammensetzung $KH_3Mn_5O_{12}$. (Diese Formel verlangt nämlich an Mangan 54,01 Perc., während wir in 4 Fällen 54,05, 54,18, 54,36, 54,57 Perc. gefunden haben.)

Bemerken wollen wir schliesslich noch, dass sich die Niederschläge trotz des tagelangen Waschens noch immer nicht völlig frei von Verunreinigungen erwiesen; alle enthielten noch deutlich nachweisbare Mengen an Schwefelsäure.

Die zahlreichen Untersuchungen, welche von verschiedenen Experimentatoren über die Manganite ausgeführt wurden und die von uns beigebrachten Thatsachen stellen unwiderleglich das Eine fest, dass die bei der Einwirknng von Kaliumpermanganat auf Lösungen oxydirbarer Körper unter Ausschluss freier Mineralsäuren erhaltenen Manganniederschläge keine constante, sondern vielmehr eine wechselnde Zusammensetzung besitzen und dass die Analyse derselben kein Hilfsmittel darbietet, um über ihre Constitution einen näheren verlässlichen Aufschluss zu gewinnen.

Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate.

Von **Ad. Lieben** und **S. Zeisel.**

IV. Abhandlung.

Tiglinaldehyd und seine Derivate.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1886.)

Wir haben in unserer Abhandlung über Condensation von Propionaldehyd die Art und Weise wie die Condensation zwischen zwei Molekülen eines normalen Aldehyds sich vollzieht auf experimentellem Wege klar gestellt und daselbst schon angeführt,[1] dass wir auch die Condensation eines Gemenges von Acet- und Propionaldehyd genau untersucht und gefunden haben, dass dabei „der Wasserstoff der mit CO unmittelbar verbundenen CH_2-Gruppe des Propionaldehydes mit dem Sauerstoff des Acetaldehydes sich als Wasser abspaltet und durch Äthyliden ersetzt wird". Früher schon hatten wir angegeben, dass das aus Acet- und Propionaldehyd resultirende Condensationsproduct der Aldehyd der Tiglinsäure zu sein scheint.[2]

Die nachstehende Abhandlung enthält im Wesentlichen nichts Anderes als die Darlegung der damals 1881—82 ausgeführten Versuche, auf welche auch Herzig, dem wir davon Mittheilung gemacht hatten, in seiner 1882 veröffentlichten Arbeit über Guajol[3] Bezug genommen hat. Nur zufällige Umstände haben die Publication, die wir ursprünglich umfassender zu gestalten beabsichtigt hatten, bis heute verzögert.

---

[1] Monatshefte f. Chemie (1883), pag. 14.

[2] Berl. Ber. (1881) pag. 932.

[3] Monatsh. f. Chem. (1882), pag. 118.

Condensation von Acet- und Propionaldehyd zu Tiglinaldehyd.

Acetaldehyd und Propionaldehyd wurden im Verhältniss von 1 Molekül zu 1 Molekül gemischt und das Gemenge mit einem gleichen Volum Natriumacetatlösung (enthaltend 27·7% wasserfreies Salz) in zugeschmolzenen Röhren durch 24—30 Stunden auf 100° erhitzt. Dabei trat eine sehr merkliche Contraction des Gesammtvolums und zugleich starke Vergrösserung der wässerigen Schicht ein, während die aufschwimmende ölige Schicht hellgelb gefärbt war. Der gesammte Röhreninhalt wurde zuletzt aus einem Kolben destillirt, wobei der grösste Theil des Öles mit den Wasserdämpfen überging. Dies Öl sammt der im Wasser gelösten und daraus durch wiederholte Destillation gewonnenen Partie desselben wurde dann in einer Kohlensäureatmosphäre der fractionirten Destillation unterworfen.

Folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die bei Verarbeitung von 360 Grm. des Aldehydgemisches erhaltenen Producte:

Zurückgewonnener, der Condensation entgangener Aldehyd (hauptsächlich Propionaldehyd)	80 Grm.
Fraction (115—120°)	105 „
Mit Wasserdampf destillirtes, über 140° siedendes Öl	50 „
Zwischenfractionen, theils unter, theils über der Hauptfraction	10 „
Mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl	40 „

Die Ausbeute an annähernd reinem Condensationsproduct betrug etwa 37·5% (statt 82·3% theoretisch) von der angewandten Aldehydmenge.

Aus der Fraction (115—120°) gelingt es leicht durch Trocknen und Fractioniren bei Luftabschluss das Condensationsproduct, das aus 1 Molekül Propionaldehyd und 1 Molekül Acetaldehyd unter Abspaltung von H_2O entstanden ist, rein zu gewinnen. Es entspricht der Formel C_5H_8O und darf mit Rücksicht auf seine im Folgenden festgestellte Constitution als $\alpha\beta$-Dimethylacroleïn oder Tiglinaldehyd bezeichnet werden, $CH_3.CH:C(CH_3).CHO$.

I. 0·2141 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5575 Grm. CO_2 und 0·1764 Grm. H_2O.

II. 0·2348 Grm. gaben 0·612 Grm. CO_2 und 0·1976 Grm. H_2O.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C_5H_8O
Kohlenstoff	71·02	71·09	71·43
Wasserstoff	9·15	9·35	9·52
Sauerstoff	—	—	19·05
			100·00

Es ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, wie er den Körpern dieser Gruppe eigen ist.

Der corrigirte Siedepunkt wurde unter dem auf 0° reducirten Druck 738·9 Mm. bei 115°8 gefunden (dabei berücksichtigte Fadencorrection 1°4).

Der Tiglinaldehyd verbindet sich direct mit Brom zu einem Dibromvaleraldehyd $C_5H_8Br_2O$.

1·9356 Grm. Tiglinaldehyd unter Abkühlung tropfenweise mit Brom versetzt bis dauernde Gelbfärbung eintrat, nahmen 3·6378 Grm. Brom auf, während sich theoretisch für 2 Br auf C_5H_8O 3·6868 Grm. berechnen.

Tiglinaldehyd ist in der etwa 40—50fachen Menge Wasser löslich. Die wässerige Lösung gibt mit dem Fischer'schen Phenylhydrazinreagens einen starken öligen Niederschlag.

Mit frisch bereiteter Natriumdisulfitlösung vom specifischen Gewicht 1·33 geschüttelt, löst sich Tiglinaldehyd unter Erwärmung auf und scheidet bei längerem Stehen in mässiger Kälte Krystalle einer in Wasser sehr leicht löslichen Doppelverbindung aus.

Reduction des Tiglinaldehyds.

Die Reduction wurde mittelst Eisenfeile und 50%iger Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur in früher beschriebener Weise durchgeführt und, analog wie beim Crotonaldehyd und Methyläthylacroleïn, auch hier drei Producte erhalten, nämlich Valeraldehyd, Amylalkohol und ein ungesättigter Alkohol $C_5H_{10}O$, den man als $\alpha\beta$-Dimethylallylalkohol oder Tiglylalkohol bezeichnen könnte.

Der Valeraldehyd wurde durch fractionirte Destillation von den beiden Alkoholen und etwas der Reduction entgangenem

Tiglinaldehyd annähernd getrennt, darauf in eine krystallinische Natriumdisulfitverbindung übergeführt und aus dieser mittelst Soda wieder gewonnen. Die Natriumdisulfitverbindung des Tiglinaldehyds wird unter diesen Umständen durch Soda nicht zerlegt, und beeinträchtigt daher die Reindarstellung des Valeraldehyds nicht.

Er reducirt Chromsäuremischung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Sein Siedepunkt wurde unter dem Druck von 742·8 Mm. bei 90—92° gefunden.

Ganz den gleichen Siedepunkt zeigte ein Valeraldehyd, den Herzig mit Anwendung unseres Reductionsverfahrens aus Guajol erhalten hat, welch' letzterer Körper nach Herzig's Versuchen unzweifelhaft mit unserem aus Acet- und Propionaldehyd erhaltenen Condensationsproduct, d. i. Tiglinaldehyd identisch ist. Wir haben daher auch keinen Anstand genommen, nachdem uns Herzig in freundlichster Weise seine bei der Reduction des Guajols erhaltenen Rohproducte überlassen hat, einen Valeraldehyd aus Guajol, an Stelle eines synthetisch erzeugten, zur Darstellung von Valeriansäure und Valeriansäureäther zu benützen. Die Oxydation des Aldehyds wurde mittelst Chromsäuremischung (auf 1 Grm. Aldehyd, 1·14 Grm. Kaliumbichromat, 1·52 Grm. Schwefelsäure und 14 CC. Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Zuletzt wurde erwärmt, noch etwas Schwefelsäure zugesetzt und abdestillirt.

Aus dem Destillat wurde ohne Rücksicht auf andere Oxydationsproducte, auf die wir gelegentlich der Oxydation des dem Aldehyd entsprechenden Amylalkohols noch zurückkommen werden, Valeriansäure abgeschieden. Ihr Geruch erinnerte an Buttersäure, war jedoch schwächer und minder unangenehm. Ihr corrigirter Siedepunkt wurde unter dem auf 0° reducirten Druck von 754·2 Mm. bei 176°5—177° gefunden (dabei berücksichtigte Fadencorrection 4°2). Die Säure wurde durch Behandlung mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure in Valeriansäureäther übergeführt, der bei der Analyse folgende mit der Formel $C_2H_5 \cdot C_5H_9O_2$ übereinstimmende Zahlen lieferte:

0·2344 Grm. Substanz gaben 0·5528 Grm. CO_2 und 0·2268 Grm. H_2O.

Gefunden	Berechnet fü $C_2H_5.C_5H_9O_2$
C.....64·32	64·61
H.....10·75	10·77
O..... —	24·62
	100·00

Die Bestimmung des corrigirten Siedepunktes ergab 132° bei dem auf 0° reducirten Bar. 737·5 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 2°3).

Alkoholische Reductionsproducte. Die bei der Reduction des Tiglinaldehydes erhaltenen über 100° (bis etwa 145°) siedenden Producte wurden durch Schütteln mit Natriumdisulfitlösung von (der Reduction entgangenem) Tiglinaldehyd befreit, dann mit verdünnter Kalilauge einige Stunden am Rückflusskühler gekocht und davon abdestillirt. Das in das Destillat übergegangene Öl sammt der kleinen Partie desselben Productes, das in dem wässerigen Destillat gelöst war und durch wiederholte Destillation und Zusatz von Potasche daraus ausgezogen werden konnte, bestand, wie schon nach unseren früheren analogen Arbeiten zu erwarten war, aus einem Gemenge von gesättigtem Alkohol $C_5H_{12}O$ und ungesättigtem Alkohol $C_5H_{10}O$, das zwischen 125° und 135° siedete. Der ungesättigte Alkohol, auf dessen Menge man aus dem Quantum Brom, das zugesetzt werden kann ohne Färbung hervorzurufen, einen Schluss ziehen kann (circa 50 Proc. des Gemenges), hat auch hier wieder den relativ höheren Siedepunkt, doch lässt sich hier so wenig wie in den früher untersuchten Fällen darauf eine Trennung gründen. Um eine solche zu erreichen, haben wir, mit Benützung eines schon früher beschriebenen Verfahrens, das Alkoholgemenge in der circa 50fachen Menge Wasser gelöst, mit Brom bis zur eben eintretenden Färbung versetzt, wobei nur sehr wenig von einem schweren Öl sich abschied, und darauf am Rückflusskühler durch zwölf Stunden gekocht. Dabei bleibt der gesättigte Alkohol unverändert, während der ungesättigte, von secundären Producten abgesehen, lediglich in Pentenylglycerin und Tiglinaldehyd übergeführt wird.

Anknüpfend an ältere Beobachtungen, die uns gezeigt hatten, dass nicht nur das Bromadditionsproduct des ungesättigten

Alkohols (sei es nun Crotonyl-, Tiglyl-, oder Methyläthylallylalkohol) sehr unbeständig ist, sondern dass schon bei der Bildung desselben, wenn man Brom in die wässerige Lösung des Alkohols eintropfen lässt, Bromwasserstoff in das Wasser übergeht,[1] haben wir diesmal eine quantitative Bestimmung dieser Bromwasserstoffsäure ausgeführt.

1·09 Grm. eines aus den beiden Alkoholen $C_5H_{12}O$ und $C_5H_{10}O$ bestehenden Gemenges in Wasser gelöst, nahm 0·83 Grm. Brom auf. Die wässerige Lösung wurde nun mit Äther einmal ausgeschüttelt, um wenigstens die Hauptmenge des Bromadditionsproductes zu beseitigen, und mit gekörntem Marmor durch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, wodurch die Bromwasserstoffsäure abgesättigt wurde, ausserdem aber auch etwas Marmor durch Wirkung der frei gewordenen Kohlensäure in Lösung ging. Der gelöste Marmor betrug 0·37 Grm., was 0·592 Grm. Brom entsprechen würde, wenn der Marmor ausschliesslich als Bromcalcium gelöst worden wäre. Zur Controle wurde in dem Filtrat vom Marmor eine Brombestimmung durch Ausfällen als Bromsilber vorgenommen und 1·299 Grm., d. i. 0·553 Grm. Brom gefunden. Aus der letzteren Zahl berechnet man, dass 66·6 Proc. des ursprünglich zugesetzten Broms als Bromwasserstoff in die wässerige Lösung übergegangen sind.

Die auffallend grosse Menge Bromwasserstoff,[2] die hier gefunden wurde, regt die Frage an, welches andere Product zugleich mit Bromwasserstoff entsteht. Wir können diese Frage jedoch vorläufig nicht beantworten, da wir uns, wie oben erwähnt, darauf beschränkt haben, die Producte erst nach dem Kochen des bromirten Alkoholgemenges mit Wasser zu untersuchen.

Die gekochte Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen, wobei das aus dem ungesättigten Alkohol entstandene Pentenylglycerin neben wässeriger Bromwasserstoffsäure und geringen Mengen brauner harzartiger Substanzen im Rückstand blieb. In das Destillat ging der in dem ursprünglich bei der Reduction gewonnenen Alkoholgemenge schon enthaltene Amylalkohol sammt einer aus dem ungesättigten Alkohol beim Bromiren und Kochen mit Wasser entstandenen aldehydartigen Substanz über und konnte durch Destillation und Behandlung mit Natriumdisulfit leicht rein erhalten werden.

[1] Vgl. besonders Monatsh. f. Ch. (1880), pag. 829.

[2] Eine in ähnlicher Weise durchgeführte Bestimmung von Bromwasserstoff, der beim Bromiren einer wässerigen Lösung von Crotonylalkohol sich gebildet hatte, ergab, dass circa 37 Procente des zugesetzten Broms als Bromwasserstoff in das Lösungswasser übergegangen waren.

Was die aldehydartige Substanz anlangt, so haben wir das Auftreten einer solchen auch bei der in gleicher Weise durchgeführten Verarbeitung der alkoholischen Reductionsproducte von Crotonaldehyd und Methyläthylacroleïn beobachtet, und haben als wahrscheinlich erkannt, dass dieselbe im ersten Falle aus Crotonaldehyd, im zweiten aus Methyläthylacroleïn besteht.[1] Dem entsprechend durfte man hier erwarten, dass der als Begleiter des Amylalkohols auftretende Aldehyd Tiglinaldehyd sein werde. Um dies mit Sicherheit festzustellen und dadurch zugleich eine weitere Stütze für unsere Interpretation der früheren Beobachtungen zu gewinnen, haben wir bei einer unserer Operationen das Öl, welches nach dem Kochen und Destilliren des bromirten Alkoholgemenges mit Wasser in das Destillat übergeht, statt es durch Schütteln mit Natriumdisulfit auf Amylalkohol zu verarbeiten, zunächst der fractionirten Destillation unterworfen.

Die unter 120° übergehende Fraction des Öles zeigte einen deutlichen Geruch nach Tiglinaldehyd. Der oxydirenden Einwirkung von Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen, wurden Säuren gebildet, die nach etwa acht Tagen mit Kali neutralisirt wurden. Wasser und etwas neutrales Öl wurden nun abdestillirt, der Rückstand mit Schwefelsäure zerlegt, die flüchtigen Säuren herausdestillirt, an Soda gebunden und aus den auf ein geringes Volumen abgedampften Natriumsalzen wieder durch Schwefelsäure frei gemacht. Anfangs trat nur eine ölige Trübung ein, doch bald erschienen an ihrer Stelle Krystallnadeln, die die Flüssigkeit erfüllten und durch wiederholtes Schütteln mit Äther ausgezogen werden konnten. Die ätherische Lösung filtrirt und verdunstet, hinterliess Krystallnadeln, die durch mehrmaliges sorgfältiges Auspressen zwischen Papier den scharfen Geruch, der ihnen anfangs anhaftete (von flüchtigen Fettsäuren), verloren und einen Schmelzpunkt von 60 – 63° zeigten. In Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom versetzt lieferten sie ein Bromadditionsproduct, dessen Schmelzpunkt bei 83—84° gefunden wurde. Da der Schmelzpunkt der Tiglinsäure bei 64°5, der von Tiglinsäure-

[1] Vgl. Monatsh. f. Ch. (1880), pag. 828 und besonders (1883), pag. 30—31.

bromid (Dibrommethyläthylessigsäure) bei 86°—86°5 angegeben wird, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die beobachteten Krystallnadeln Tiglinsäure waren und dass das der Oxydation unterworfene, unter 120° siedende Product, welches aus dem ungesättigten Alkohol $C_5H_{10}O$ durch Bromirung und Kochen mit Wasser neben Pentenylglycerin hervorgegangen ist, in der That Tiglinaldehyd gewesen ist. Tiglinsäure ist übrigens keineswegs das einzige Oxydationsproduct des Tiglinaldehydes; wir kommen auf den Oxydationsprocess noch zurück.

Amylalkohol. Im Vorstehenden ist bereits erwähnt worden, dass ein gesättigter Alkohol $C_5H_{12}O$ durch Reduction des aus Acet- und Propionaldehyd gewonnenen Condensationsproductes (Tiglinaldehyd) entsteht, und ist auch beschrieben worden, in welcher Weise er von dem zugleich entstandenen Valeraldehyd und von dem ungesättigten Alkohol $C_5H_{10}O$, der theils in Pentenylglycerin, theils in Tiglinaldehyd übergeführt wird, zu trennen ist. Wichtig war es die Constitution des so erhaltenen Amylalkohols festzustellen, weil daraus, sowie andererseits aus dem Studium der Oxydation des Condensationsproductes C_5H_8O sich Schlüsse auf die Art wie die Condensation zwischen Acet- und Propionaldehyd erfolgt, ziehen lassen.

Die Analyse des mittelst Kalk, dann Natrium getrockneten Alkohols, gab folgende mit der Formel eines Amylalkohols stimmende Zahlen:

0·2236 Grm. Substanz gaben 0·556 Grm. CO_2 und 0·2743 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O$
C	67·82	68·18
H	13·63	13·64
O	—	18·18
		100·00

Die Bestimmung des Siedepunktes wurde an den Producten dreier verschiedener Bereitungen vorgenommen und ergab (1). 127°8 unter dem auf 0° reducirten Druck 741·8 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 2°), — (2) 128°6—129° unter dem auf 0° reducirten Druck 744 Mm. (berücksichtigte Fadencorrection 1°8), — (3) bei einem aus Guajol stammenden Product 128°7 unter dem auf 0° reducirten Druck 742·3 Mm (berücksichtigte Faden-

correction 1°8). Die beiden letzten Bestimmungen, die unter einander gut übereinstimmen, dürften vor der Bestimmung (1), die mit einer viel kleineren Menge Alkohol vorgenommen wurde, den Vorzug verdienen.

Für das specifische Gewicht, bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen, wurde an dem vorstehend analysirten Product, das für die Siedepunktbestimmung (2) gedient hatte, 0·8312 bei 0° und 0·8177 bei 20°2, an dem aus Guajol stammenden Amylalkohol 0·8341 bei 0° und 0·8179 bei 25° beobachtet. Diese specifischen Gewichte erscheinen auffallend hoch, da sie selbst dasjenige des normalen Amylalkohols übertreffen, für den man das relativ höchste specifische Gewicht unter den isomeren erwarten darf. Eine ähnliche Beobachtung haben wir in Bezug auf das auffallend hohe specifische Gewicht des synthetisch aus Propionaldehyd bereiteten Hexylalkohols[1] gemacht und sind desshalb geneigt anzunehmen, dass die in dieser Weise dargestellten Alkohole mit kleinen Mengen fremder Substanzen, die ihre Gegenwart vorläufig nur durch ihren Einfluss auf das specifische Gewicht verrathen, verunreinigt sind.

Der untersuchte Amylalkohol erwies sich als optisch inactiv. Dabei mag übrigens bemerkt werden, dass er im Laufe seiner Darstellung mit Kalilauge gekocht, später über Kalk destillirt worden ist, wodurch sein eventuelles Drehungsvermögen beeinträchtigt worden sein kann.[2]

Amylacetat. Dasselbe wurde durch Erhitzen des beschriebenen Amylalkohols mit Essigsäureanhydrid auf 100° im zugeschmolzenen Rohr bereitet, mit Wasser, Sodalösung, dann wieder Wasser gewaschen, endlich mit Chlorcalcium getrocknet, und destillirt, wobei es alsbald einen constanten Siedepunkt zeigte. Die Analyse stimmte für die Formel des Amylacetats.

0·1812 Grm. Substanz gaben 0·4264 Grm. CO_2 und 0·1776 Grm. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}.C_2H_3O_2$
C.....64·18	64·61
H.....10·89	10·77
O..... —	24·62
	100·00

[1] Monatsh. f. Ch. (1883), pag. 32.

[2] Vgl. Erlenmeyer u. Hell, Lieb. Ann. 160, pag. 303.

Der corrigirte Siedepunkt wurde unter dem auf 0° reducirten Druck 741·5 Mm. bei 141°6 gefunden (berücksichtigte Fadencorrection 2°2).

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 0° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur ergab 0·8963 (übereinstimmend mit dem specifischen Gewichte des Normalamylacetates, von dem es jedoch durch den niedrigeren Siedepunkt bestimmt verschieden ist).

Amylbromid wurde aus dem vorstehend beschriebenen Acetat durch Erhitzen mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° im zugeschmolzenen Rohr dargestellt, dann gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, und durch Destillation gereinigt.

0·1084 Grm. Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0·1356 Grm. AgBr.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}Br$
Br	53·23	52·98%

Der corrigirte Siedepunkt wurde unter dem auf 0° reducirten Druck 753·9 Mm. bei 116°5—118° beobachtet (berücksichtigte Fadencorrection 1°8).

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 15°7 bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur ergab 1·222.

Oxydation des Amylalkohols. Dieselbe wurde mittelst Chromsäuremischung, die in heissen Amylalkohol tropfte, aber in zweierlei Weise durchgeführt. Das eine Mal wurde das oxydirende Agens nach dem Verhältniss von 2 O auf 1 Molekül Alkohol zur Wirkung gebracht, — das andere Mal der Alkohol mit Anwendung des Verfahrens, das wir für die Darstellung des Propionaldehyds[1] angewandt haben, zunächst in Valeraldehyd übergeführt und dieser durch Schütteln mit Chromsäuremischung (1 O auf 1 Molekül Aldehyd) bei gewöhnlicher Temperatur weiter oxydirt.

In beiden Fällen bleibt die Ausbeute an Valeriansäure erheblich hinter der theoretischen zurück, indem an ihrer Stelle andere Oxydationsproducte entstehen; doch stellt sie sich nach dem freilich mühsameren zweiten Verfahren (bei dem wir aus 20 Grm. Amylalkohol 10 Grm. Valeriansäure erhielten) bedeutend günstiger als nach dem ersten.

[1] Monatsh. f. Ch. (1883), pag. 14.

Qualitativ erhält man in beiden Fällen dieselben Producte, unter denen sich stets auch etwas Kohlensäure befindet.

Nach beendeter Oxydation des Alkohols im ersten, des aus Alkohol dargestellten Aldehyds im zweiten Falle, wird die Flüssigkeit destillirt, das Destillat mit Soda neutralisirt und dann wieder der Destillation unterworfen, wodurch die neutralen Oxydationsproducte von den entstandenen Säuren getrennt werden. Die ersteren stellen eine ölige Flüssigkeit dar, die zwar in Wasser nicht ganz unlöslich ist, aber durch wiederholte Destillation leicht daraus ausgezogen werden kann. Nach Trocknen mit Chlorcalcium ging der grösste Theil davon bei 77—80° über.

Das so erhaltene durch Destillation gereinigte Product besitzt einen angenehmen an Aceton erinnernden Geruch, reducirt ammoniakalisches Silbernitrat nicht und wirkt auch auf Chromsäuremischung in der Kälte nicht ein. Mit conc. Natriumdisulfitlösung geschüttelt, liefert es eine in schönen prismatischen Krystallen sich abscheidende Verbindung, — mit dem Fischer'schen Phenylhydrazinreagens einen starken öligen Niederschlag. Nach diesen Eigenschaften darf man das beschriebene Oxydationsproduct für Methyläthylketon halten, was durch die folgende Analyse und durch die Untersuchung seines Verhaltens bei weiterer Oxydation mit voller Sicherheit bestätigt wird.

0·1806 Grm. Substanz gaben 0·4418 Grm. CO_2 und 0·1826 Grm. H_2O,

	Gefunden	Berechnet für $CH_3.CO.C_2H_5$
C	66·72	66·65
H	11·26	11·14
O	—	22·21
		100·00

Der corrigirte Siedepunkt wurde unter dem auf 0° reducirten Druck 742·6 Mm. bei 77° gefunden (dabei berücksichtigte Fadencorrection 0°5).

0·7 Grm. wurden mit der nöthigen Menge Chromsäuremischung (3 O auf 1 Molekül Keton) in ein Rohr eingeschmolzen und durch zwölf Stunden auf 100° erhitzt. Aus der rein grünen Lösung wurde dann die entstandene Säure sammt Wasser abdestillirt, das Destillat mit Ätznatron genau neutralisirt und

durch successiven Zusatz von je 0·2 Grm. Schwefelsäure und jedesmaliges Abdestilliren bis zur Trockne die Säure in drei Fractionen aus dem Natriumsalz wieder frei gemacht. Wofern bei der Oxydation mehr als eine Säure entstanden war, musste die erste Fraction die schwächste, die dritte die relativ stärkste Säure enthalten. Alle drei Fractionen wurden durch Digestion mit Silbercarbonat in Silbersalz verwandelt. Das Aussehen sowohl als die mit dem Salz der I und III Fraction vorgenommenen Silberbestimmungen zeigten, dass nur eine Säure, und und zwar Essigsäure vorlag.

0·3625 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes der I. Säurefraction hinterliessen beim Glühen 0·2337 Grm. Silber.
0·2117 Grm. Salz der III. Säurefraction hinterliessen 0·136 Grm. Silber.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	III.	$Ag.C_2H_3O_2$
Ag....	64·47	64·24	64·67%

Mit Vorstehendem ist der Beweis geliefert, dass das bei der Oxydation des untersuchten Amylalkohols oder auch seines Aldehydes entstehende neutrale, bei 77° siedende Product Methyläthylketon ist.

Die neben dem Keton bei der Oxydation gebildeten saueren Producte, welche oben in Form von Natriumsalzen von dem neutralen Korper getrennt worden sind, wurden aus der concentrirten Salzlösung durch Schwefelsäure wieder frei gemacht, wobei sich eine ölige Schicht (Valeriansäure) abschied.

In der unteren wässerigen Schicht mussten voraussetzlich neben Schwefelsäure, schwefelsaurem Natron und etwas Valeriansäure noch die niedrigeren, in Wasser löslichen Säuren enthalten sein, die eventuell bei der Oxydation entstanden waren. Nach genauer Neutralisation mit Soda wurden dieselben durch successiven Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure und jedesmaliges abdestilliren bis zur Trockne in Form von fünf successiv gewonnenen Fractionen in Freiheit gesetzt, von denen die erste Fraction die schwächste, die letzte die stärkste Säure enthalten musste. Sämmtliche Säurefractionen wurden mit Silberoxyd gekocht. Dabei lieferten die beiden letzten Fractionen nur eine starke Silberausscheidung, aber kein Salz; sie bestanden daher lediglich aus Ameisensäure.

Die dritte gab einen Silberspiegel und zugleich etwas Silbersalz. Die erste und zweite gaben, ohne merkliche Silberabscheidung ein undeutlich krystallisirtes Silbersalz.

0·3979 Grm. im Vacuum getrocknetes Salz aus der ersten Säurefraction lieferten beim Glühen 0·2172 Grm. Silber, d. i. 54·59 Proc.

Die Theorie verlangt für das Silbersalz der Valeriansäure, die man in der ersten Säurefraction erwarten durfte, 51·65% Ag. Offenbar ist das Silbersalz einer niedrigeren Fettsäure, wahrscheinlich Essigsäure, beigemengt. Wir sind dem strengen Nachweis desselben nicht weiter nachgegangen, weil offenbar nur wenig einer solchen zwischen Valeriansäure und Ameisensäure stehenden Säure entstanden war, und weil durch den Nachweis des Methyläthylketons unter den Oxydationsproducten des untersuchten Amylalkohols implicite festgestellt war, dass auch Essigsäure hier auftreten kann, ja bis zu einem gewissen Grad auftreten muss.

Die oben aus der concentrirten Natriumsalzlösung durch Schwefelsäure ausgeschiedene ölige Säure wurde abgehoben und destillirt. Sie erwies sich als Valeriansäure, identisch mit der früher erwähnten, die wir aus dem bei der Reduction des Condensationsproductes C_5H_8O erhaltenen Valeraldehyd dargestellt hatten.

0·2182 Grm. getrocknetes Silbersalz (aus dieser Säure mittelst Silberoxyd dargestellt) lieferten beim Glühen 0·1133 Grm. Silber. Das Silbersalz war in feinen Nadeln krystallisirt.

Gefunden	Berechnet für $AgC_5H_9O_2$
Ag.....51·92	51·65%

Der Geruch der Säure war dem von Buttersäure ähnlich. Der corrigirte Siedepunkt wurde unter dem auf 0° reducirten Druck von 744·3 Mm. bei 175°9 gefunden (berücksichtigte Fadencorrection 3°7).

Wenngleich durch die Beobachtung des Auftretens von Methyläthylketon neben Valeriansäure bei der Oxydation des Amylalkohols die Constitution des letzteren und damit auch die der Valeriansäure ziemlich sicher festgestellt war, schien es uns doch von einigem Interesse eine weitere Bestätigung für unsere Auffassung durch den Versuch einer directen Oxydation der

Valeriansäure zu Oxyvaleriansäure zu gewinnen. So viel man weiss, lassen sich nur solche Fettsäuren, die eine an 3 C gebundene CH-Gruppe enthalten, durch directe Oxydation in Oxysäuren überführen, und ist dieser Versuch auch durch Miller gerade an der Valeriansäure, von der man annehmen darf, dass sie hier vorliegt, nämlich an der Methyläthylessigsäure durchgeführt worden.

Wir haben die Oxydation unserer Valeriansäure im Wesentlichen nach den Angaben von R. Meyer[1] und Miller[2] mittelst übermangansauren Kalis in alkalischer Lösung vorgenommen, nur haben wir eine verdünntere Chamäleonlösung dabei angewandt. Als nach 48 Stunden dieselbe verbraucht war, wurde die Lösung vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt und der grösste Theil des Wassers, sowie der der Oxydation entgangene Theil der Valeriansäure abdestillirt. Die schwerer flüchtige Oxysäure wurde aus dem Destillationsrückstand durch Schütteln mit Äther ausgezogen. Wir erhielten in dieser Weise eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure, die aus ihrer wässerigen Lösung, über Schwefelsäure stehend, eisblumenartig in langen, feinen Nadeln krystallisirte. Sie schmolz bei 64—66°, konnte sehr leicht sublimirt werden und zeigte nach der Sublimation den uncorr. Schmelzpunkt 68°5—69°. Dieser Schmelzpunkt stimmt zwar sehr gut mit den über den Schmelzpunkt der Methyläthyloxyessigsäure vorliegenden Angaben überein, steht aber andererseits dem der Tiglinsäure so nahe, dass es geboten erschien, directe Versuche zur Unterscheidung zu machen. Dies war leicht, denn wässerige Tiglinsäurelösung bewirkt in zugetropftem Bromwasser sofort Entfärbung, während ein Parallelversuch mit der hier vorliegenden Säure zeigte, dass schon der erste Tropfen Bromwasser eine längere Zeit anhaltende Gelbfärbung hervorrief, sie also jedenfalls eine gesättigte Säure ist. Zu ihrer besseren Kennzeichnung als Methyläthyloxyessigsäure haben wir ihr Zinksalz dargestellt, von dem Böcking[3] angibt, dass es beim Kochen unlöslich, zugleich auch etwas basisch wird. Wir digerirten eine verdünnte wässerige Lösung der Säure in der

[1] Liebig's Ann. 219, pag. 239.
[2] Daselbst 200, pag. 282.
[3] Lieb. Ann. 204, pag. 19 und 25.

Kälte mit Zinkcarbonat, filtrirten ab und beobachteten, dass beim Erwärmen des Filtrates auf dem Wasserbade sich auf dem Grunde des Gefässes Bläschen bildeten, um welche sich kleine Nädelchen strahlig gruppirten, so dass eine grosse Anzahl Krystallringe von sehr eigenthümlichem Aussehen entstand. Die Mutterlauge wurde noch heiss davon abgegossen. Das ausgeschiedene Zinksalz erwies sich in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, so dass eine kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen im geschlossenen Rohr Salz ausschied, das sich in der Kälte sehr langsam wieder löste.

0·2207 Grm. des bei 100° getrockneten Zinksalzes hinterliessen beim Glühen 0·0618 Grm. Zinkoxyd.

Gefunden	Berechnet für $Zn(C_5H_9O_3)_2$
Zn.....22·47	21·75%

Böcking fand bei seinen Analysen 22·2, 22·6 und 24% Zn.

Nach Vorstehendem unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die durch Oxydation unserer Valeriansäure erhaltene Säure identisch mit der von Frankland und Duppa entdeckten, von Miller und von Böcking untersuchten Methyläthyloxyessigsäure ist.

Daraus, sowie aus dem Auftreten von Methyläthylketon[1] neben Valeriansäure bei der Oxydation des Amylalkohols lässt sich weiter der sichere Schluss ziehen, dass die Valeriansäure Methyläthylessigsäure (wofür auch ihr Siedepunkt stimmt) und dass der untersuchte Amylalkohol der bisher kaum bekannte Methyläthyläthol, d. i. Methyläthylcarbincarbinol ist, entsprechend der Formel $(CH_3)\,CH(C_2H_5).CH_2OH$. Dieselbe Constitution wird bekanntlich für den optisch activen Amylalkohol vermuthet.

[1] Bekanntlich hat Barbaglia (Berl. Ber. 6, pag. 910) gefunden, dass aus Isobutylalkohol durch Oxydation erhaltener Isobutyraldehyd reichliche Mengen Aceton enthält und hat geglaubt, dies auf Verunreinigung des Alkohols mit Isopropylalkohol zurückführen zu müssen. Kraemer (Berl. Ber. 7, pag. 252) und Schmidt (Berl. Ber. 7, pag. 1361) haben festgestellt, dass das Aceton nicht aus begleitenden Verunreinigungen sondern aus reinem Isobutylalkohol oder vielleicht aus zuerst gebildeter Isobuttersäure bei der Oxydation hervorgeht. Nachdem wir seither nachgewiesen haben, dass Methylpropylcarbincarbinol bei der Oxydation Methylpropylketon (Monatsh. f. Ch. (1883), pag. 35), und dass ferner Methyläthylcarbincarbinol

Aus der Feststellung der chemischen Constitution des Amylalkohols, der durch Reduction des Condensationsproductes C_5H_8O entstanden ist, ergiebt sich schon nahezu mit Sicherheit der Schluss, dass die Condensation zwischen Acetaldehyd und Propionaldehyd in der Eingangs dargelegten Weise erfolgt ist. Ein davon unabhängiger weiterer Beweis dafür, sowie für die Auffassung des Condensationsproductes als Aldehyd der Tiglinsäure, wird durch das später folgende Studium der Oxydation dieses Körpers erbracht werden.

Pentenylglycerin.

Im Vorstehenden ist bereits beschrieben worden, wie der ungesättigte Alkohol $C_5H_{10}O$, der neben gesättigtem Alkohol bei der Reduction des Condensationsproductes erhalten wird, durch Bromiren und Kochen mit Wasser theils in Tiglinaldehyd, theils in Pentenylglycerin verwandelt wird und wie man durch Abdestilliren das Glycerin neben Wasser und Bromwasserstoffsäure im Rückstand erhält. Die Reindarstellung des Glycerins aus diesem Destillationsrückstand, sowie seine Überführung in Triacetin mittelst Essigsäureanhydrid wurden in früher angegebener Weise[1] vorgenommen.

Pentenyltriacetin. Es stellt eine farblose, dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von schwachem Fettgeruch dar. Bei gewöhnlichem Druck destillirt, geht es gegen 270° jedoch unter theilweiser Zersetzung, die sich durch mangelnde Constanz des Siedepunktes und durch Essigsäuregeruch kund gibt, über. Unter dem Druck von 18—19 Mm. haben wir den für den herausragenden Quecksilberfaden corrigirten Siedepunkt bei

---

Methyläthylketon liefert, so ist man heute wohl berechtigt, die allgemeine Regel aufzustellen, dass alle primären Alkohole von der Formel $\begin{cases}CH.R'.R'' \\ CH_2.OH\end{cases}$ (wo R' und R'' Alkoholradicale bedeuten) bei ihrer Oxydation neben Aldehyd und einer Säure $\begin{cases}CH.R'.R'' \\ CO.OH\end{cases}$ noch Ameisensäure, Kohlensäure und ein Keton R'.CO.R'' sowie dessen Oxydationsproducte liefern.

Die Ketonbildung ist auch der Grund, warum bei diesen Alkoholen viel weniger Säure mit gleich viel C erhalten wird als bei der Oxydation der normalen Alkohole.

[1] Monatsh. f. Ch. (1883), pag. 41.

148°5—149°5 gefunden. Ein aus Guajol dargestelltes Präparat zeigte den gleichen Siedepunkt.

Die Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_5H_9(C_2H_3O_2)_3$ wird durch folgende Versuche bewiesen:

0·235 Grm. Substanz gaben 0·4589 Grm. CO_2 und 0·155 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_6$
C	53·26	53·65
H	7·33	7·33
O	—	39·02
		100·00

0·9851 Grm. Triacetin wurden durch Kochen mit Barytwasser in einem Silberkolben am Rückflusskühler verseift. Der Kolbeninhalt wurde dann kochend mit Kohlensäure behandelt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne gedampft und wieder mit Wasser aufgenommen; das neuerliche Filtrat lieferte 1·3963 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 0·7184 Grm. Essigsäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9(C_2H_3O_2)_3$
Essigsäure	72·93	73·17%

Aus dem Triacetin wurde durch Verseifen mit Barytwasser in schon beschriebener Weise das

Pentenylglycerin dargestellt. Es ist eine sehr dicke, farblose Flüssigkeit, die sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt. Wir fanden den für den herausragenden Quecksilberfaden corrigirten Siedepunkt einmal unter dem Druck von 23—24 Mm. bei 157°3—159°3, ein andermal unter dem Druck von 30 Mm. bei 163°4—165°4. Seiner Bildungsweise nach kommt dem neuen Glycerin die rationelle Formel $CH_3.CH(OH).C(CH_3)(OH).CH_2OH$ zu. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus folgenden Analysen:

I. 0·2586 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·4715 Grm. CO_2 und 0·2318 H_2O.

II. 0·265 Grm. Substanz gaben 0·4828 Grm. CO_2 und 0·2376 Grm. H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_{12}O_3$
	I	II	
C	49·73	49·69	49·99
H	9·98	9·98	10·02
O	—	—	39·99
			100·00

Die Trocknung des Glycerins war im Vacuum über Schwefelsäure vorgenommen worden, doch konnte, offenbar weil das Glycerin selbst verdunstet, völlige Constanz des Gewichtes nicht erreicht werden.

Beim Erhitzen mit saurem schwefelsauren Kali scheint das Pentenylglycerin Tiglinaldehyd zu liefern; wenigstens wiesen der stechende Geruch, die Löslichkeit des abdestillirten Öles in Natriumdisulfit, und der ölige Niederschlag, den das wässerige Destillat mit der Fischer'schen Phenylhydrazinlösung gab, darauf hin.

Oxydation des Tiglinaldehydes.

Die Oxydation des aus Acet- und Propionaldehyd erhaltenen Condensationsproductes wurde durch Einwirkung von freiem Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, und die erhaltenen Producte ungefähr in der Weise getrennt und untersucht, wie wir gelegentlich der Einwirkung von Sauerstoff auf Methyläthylacroleïn[1] dargelegt haben; nur erfolgte die Untersuchung der Zeit nach etwas früher und waren wir daher nicht in der Lage, die beim Methyläthylacroleïn gesammelten Erfahrungen dafür benützen zu können. Desshalb und weil die einschlägigen Versuche mit relativ geringeren Mengen Material ausgeführt wurden, ist die Untersuchung etwas minder vollständig geworden als dort. Indem wir für den Gang derselben auf die angeführte Abhandlung verweisen, beschränken wir uns auf Mittheilung der Resultate und der nöthigsten analytischen Belege.

Als Oxydationsproducte haben wir Tiglinsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, ferner mit Wasserdampf nicht flüchtige Säuren nachgewiesen. Wahrscheinlich entsteht auch Methyläthylketon, wie man nach Analogie mit dem in der citirten Untersuchung aufgefundenen Methylpropylketon erwarten darf, doch haben wir keine Versuche zu seiner Abscheidung gemacht. Auch die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren, die sich ganz ähnlich wie die l. c. beschriebenen fixen Säuren[2] verhielten,

---

[1] Monatsh. f. Ch. (1883), pag. 52.

[2] Wir haben seither noch festgestellt, dass die völlig amorphen, gummiartigen Fractionen der durch Oxydation von Methyläthylacroleïn erhaltenen fixen Säuren bei der Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 175° im zugeschmolzenen Rohr Capronsäure (Methylpropyl-

haben wir diesmal nicht näher untersucht. Sie schieden gleichfalls bei längerem Stehen Kryställchen ab, die wohl einer Dioxyvaleriansäure (wie dort Dioxycapronsäure) angehören mögen.

Von dem Auftreten der Tiglinsäure unter den Oxydationsproducten kann man sich leicht überzeugen, wenn man die scharf sauer riechende, gelb gewordene Flüssigkeit, die sich durch die Einwirkung des Sauerstoffgases aus dem Aldehydcondensationsproduct C_5H_8O gebildet hat, durch längere Zeit über festem Ätznatron unter einer Glasglocke stehen lässt. Während der grösste Theil der Fettsäuren nebst etwas Tiglinsäure abdunstet und vom Ätznatron aufgenommen wird, scheiden sich in der verdunstenden, immer dicklicher werdenden Flüssigkeit Krystalle von Tiglinsäure (meist freilich nur wenig) ab. Unterwirft man einen solchen dicklichen Rückstand der Destillation mit Wasserdampf, so bleiben die fixen Säuren zurück, während Tiglinsäure, von einer kleinen Menge fetter Sänren begleitet, in das Destillat übergeht und durch Ausschütteln mit Äther ausgezogen werden kann. Weitere Reinigung kann durch Umkrystallisiren und Auspressen zwischen Filterpapier, noch besser aber durch Destillation erreicht werden. Dass die Zusammensetzung der so erhaltenen krystallinischen Säure der Tiglinsäure entspricht, ergibt sich aus folgender Analyse:

0·4522 Grm. Substanz gaben 0·9904 Grm. CO_2 und 0·3257 Grm. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_2$
C.....59·73	60·0
H..... 8·00	8·0
O..... —	32·0
	100·0

Der corrigirte Schmelzpunkt wurde bei 63°9, der corrigirte Siedepunkt unter dem auf 0° reducirten Druck 759 Mm. bei 200°—200°5 (berücksichtigte Fadencorrection 5°3) gefunden.

---

essigsäure) liefern. Demnach sind sie höchst wahrscheinlich Oxyderivate dieser Säure, wenn auch verschieden von jener krystallinischen Dioxycapronsäure, die zugleich mit ihnen entsteht und deren Isolirung uns gelungen ist.

Diese Beobachtungen, sowie das gesammte Verhalten der Säure lassen keinen Zweifel, dass sie mit der bekannten Tiglinsäure identisch ist.

Die flüchtigen fetten Säuren, die neben Tiglinsäure bei der Oxydation des Condensationsproductes C_5H_8O entstanden sind, lassen sich, wenn man in der oben angegebenen Weise das unmittelbar durch Einwirkung von Sauerstoff erhaltene Product der langsamen Verdunstung über Ätznatron überlässt, aus dem Ätznatron durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure frei machen und heraus destilliren. Ihre Trennung wird am besten durch fractionirte Sättigung und jedesmaliges Abdestilliren des noch frei gebliebenen Säuretheiles erreicht.

Ein Bariumsalz, welches bei Anwendung dieses Verfahrens die relativ stärkste Säure hätte enthalten sollen, zeigte einen Bariumgehalt, der sich dem von ameisensaurem Barium nähert.

0·3748 Grm. des bei 115° getrockneten Bariumsalzes lieferten 0·3721 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für Bariumformiat	Berechnet für Bariumacetat
Ba	58·37	60·35	53·72%

Durch Wiederholung des Verfahrens fractionirter Sättigung hätte man aus der Säure des analysirten Salzes leicht reine Ameisensäure gewinnen können. Wir hielten dies jedoch für den Nachweis der Ameisensäure nicht für nöthig, da wir beim Kochen der zunächst sich anschliessenden Säurefraction (die also, neben Ameisensäure, die an Stärke ihr nächst stehende Säure enthalten musste) mit Silbercarbonat eine starke Silberabscheidung beobachteten, woraus unter den gegebenen Umständen ohne Weiteres auf Gegenwart von Ameisensäure geschlossen werden konnte.

Das bei dieser Gelegenheit zugleich erhaltene Silbersalz zeigte ganz das Aussehen von essigsaurem Silber und dafür stimmten auch die an zwei successiv auskrystallisirten Salzfractionen vorgenommenen Silberbestimmungen.

I. 0·2887 Grm. der im Vacuum getrockneten ersten Fraction hinterliessen beim Glühen 0·1862 Grm. Silber.

II. 0·1506 Grm. der zweiten Fraction gaben 0·0974 Grm. Silber.

	Gefunden		Berechnet für $AgC_2H_3O_2$
	I	II	
Ag	64·49	64·67	64·67%

Die bei dem angewandten Trennungsverfahren der fractionirten Sättigung weiter erhaltenen Säurefractionen, welche die relativ schwächeren Säuren enthalten sollten, bestanden, wie eine eingehende Untersuchung zeigte, ausschliesslich aus Essigsäure und etwas Tiglinsäure. Zwar gab eine Metallbestimmung, die an einem mit der letzten Fraction (schwächste Säure) bereiteten Salz vorgenommen wurde, Zahlen, die annähernd für propionsaures Salz stimmten; als aber dieselbe Säure in wässeriger Lösung mit Äther geschüttelt wurde, gab sie Tiglinsäure an diesen ab, welche in Krystallen daraus gewonnen werden konnte, während lediglich Essigsäure in der wässerigen Lösung zurückblieb.

In einer anderen Operation wurden die bei gewöhnlicher Temperatur aus dem rohen Oxydationsproducte bei fünf Monate langem Stehen abgedunsteten und vom Ätznatron aufgenommenen flüchtigen Säuren durch verdünnte Schwefelsäure frei gemacht (wobei Krystalle von Tiglinsäure, die trotz ihres hohen Siedepunktes in erheblichem Masse mit verdunstet, abgeschieden wurden) und durch successives siebenmaliges Schütteln mit immer neuen Ätherportionen ausgezogen. Mochte unter dieser Umständen vielleicht auch noch etwas Ameisensäure und Essigsäure in der wässerigen Salzlösung zurückbleiben, so durfte man doch mit Sicherheit annehmen, dass eventuell vorhandene höhere Säuren gewiss in den Äther gegangen sein würden. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine sauere Flüssigkeit, die nun der fractionirten Destillation unterworfen wurde.

Dabei zeigte sich, dass zwischen dem Siedepunkt der Essigsäure und dem der Tiglinsäure nur sehr wenig überging, und selbst dies Wenige war nichts weiter als ein Gemenge von Essigsäure und Tiglinsäure, aus dem durch Lösen in Wasser und Schütteln mit Äther letztere Säure ausgezogen werden konnte, so dass fast reine Essigsäure dann zurückblieb.

0·1938 Grm. bei 135° getrocknetes Natriumsalz, das mit dieser, in der wässerigen Lösung hinterbliebenen, Säure bereitet worden war, lieferten 0·1647 Grm. Na_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für $NaC_2H_3O_2$
Na ....27·53	28·05%

Mit Vorstehendem ist wohl der Beweis erbracht, dass von flüchtigen Säuren ausser Tiglinsäure bei der Oxydation nur noch Ameisensäure und Essigsäure, keineswegs aber höhere Fettsäuren gebildet werden.

Die Ergebnisse, die bei der Oxydation des Productes, das aus der Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd hervorgeht, gewonnen worden sind, stehen im vollkommenen Einklang mit den Resultaten, zu welchen das Studium der Reduction desselben Körpers geführt hat und beweisen, dass er der Aldehyd der Tiglinsäure ist.

Zugleich ist damit festgestellt, dass die Condensation der beiden Aldehyde in der Weise erfolgt, die wir vor einigen Jahren bereits dargelegt und in der Einleitung erwähnt haben.

Untersuchungen über Strychnin.

II. Abhandlung.

Von **W. F. Loebisch** und **P. Schoop.**

(Aus dem Laboratorium für angewandte medizinische Chemie der k. k. Universität Innsbruck.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1886.)

Über Xanthostrychnol und Strychnol.

Um über den chemischen Charakter des Xanthostrychnols, welches wir durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitrostrychnin erhielten,[1] näheren Aufschluss zu erlangen, wurde dasselbe der Reduction in saurer Lösung unterworfen. War unter Umlagerung der Sauerstoffatome der Nitrogruppe eine Azoverbindung unter Verkettung zweier Strychninmoleküle gebildet worden, dann musste bei der Reduction Oxyamidostrychnin erhalten werden. Es wurden 18 Grm. Xanthostrychnol in 80 CC. rauchender Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit 100 CC. Wasser verdünnt und nun mit 20 Grm. Staniol versetzt. Alsobald entstand ein gelber Niederschlag des Chlorzinndoppelsalzes des Reductionsproductes, welcher aber auch unveränderte Substanz einschliesst, indem nach achttägigem Stehen der Masse bei Zimmertemperatur die Reduction noch keine vollständige war — eine Probe des Gemisches mit Ammoniak übersättigt, färbte sich noch gelb. Durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade wird aber die Reduction eine vollständige. Die Mischung wurde hierauf mit heissem Wasser auf ein Volum von zwei Liter gebracht und filtrirt. Nach zwölfstündigem Stehen hatten sich schwach gelb gefärbte Krystalle eines Chlorzinndoppelsalzes ausgeschieden. Dasselbe wurde auf das Filter gebracht, nach dem Auswaschen in kochendem Wasser gelöst und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat von Schwefelzinn wurde zur

[1] Monatsh. f. Chemie 6. 844.

Trockene eingedampft, wobei hygroscopisches Chlorhydrat als Rückstand blieb. Dieses wurde in etwa 100 CC. Wasser gelöst und die Lösung vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt — es wurde ein weisser krystallinischer Niederschlag abgeschieden, welcher abfiltrirt, gewaschen und getrocknet 10·5 Grm. wog. Zur Reinigung der Base wurde diese in das Chlorhydrat übergeführt. Dieses war in Wasser leicht löslich und krystallisirte in demselben glänzende Prismen, wie das von uns schon früher beschriebene Chlorhydrat des Amidostrychnins.[1] Die aus diesem Salze abgeschiedene Base war reines Amidostrychnin und identisch mit dem durch Reduction des Nitrostrychnins mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Körper.

Löst man nämlich eine Probe der Base in kochendem 95procentigem Alkohol auf, so scheidet sich beim Erkalten dieselbe in den charakteristischen würfelförmigen Krystallen des Amidostrychnins aus, mit dem Schmelzpunkt 275° C. Die verdünnte schwach schwefelsaure Lösung der Base mit einem Tropfen Kaliumbichromatlösung versetzt, gibt eine rein blaue Färbung, welche bei längerem Stehen in Violett übergeht. Wird eine Probe der Base in wenig ganz verdünnter Salzsäure gelöst, die abgekühlte Lösung mit etwas Natriumnitritlösung versetzt und nun diese Mischung in überschüssige wässerige β-Naphtolnatriumlösung gegossen, so entsteht ein purpurrother Niederschlag, welcher beim Ansäuern blauviolett wird. (Beweis für das Vorhandensein einer Amidogruppe.)

Die von dem schwerlöslichen Chlorzinndoppelsalz abfiltrirte Mutterlauge, welche allenfalls ein zweites Reductionsproduct hätte enthalten können, wurde mit Ammoniak versetzt, bis nur noch schwach saure Reaction vorherrschte und jetzt ebenfalls mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit wurde so weit eingedampft, bis eine Probe beim Erkalten sich trübte. Es schied sich ein in langen sehr feinen seidenglänzenden Haaren krystallisirender Körper ab, welcher sämmtliche Eigenschaften des Amidostrychnins zeigte. Während nämlich das Amidostrychnin in reinem Wasser ziemlich unlöslich ist, löst es sich in heissem

[1] l. c. pag. 850.

salmiakhältigem Wasser in beträchtlicher Menge auf und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in haarfeinen glänzenden Krystallbüscheln aus.

Beim Eindampfen der jetzt noch bleibenden Mutterlauge wurde ein Gemisch von Salmiak, Amidostrychnin und einer in kaltem Alkohol sehr leicht löslichen Base erhalten. Zieht man nämlich den trockenen Rückstand mit starkem Alkohol aus und wiederholt diese Behandlung mit dem Verdampfungsrückstand des Alkohols mehrere Male, so erhält man schliesslich eine salmiakfreie Base, welche sowohl in Alkohol als in Wasser sehr leicht löslich ist und beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirt. Indessen war die Menge des erhaltenen Körpers nicht hinreichend, um eine nähere Untersuchung desselben zu ermöglichen.

Zur weiteren Charakterisirung des aus dem Xanthostrychnol erhaltenen Amidostrychnins führten wir einen Theil desselben in die Acetylverbindung über.

Acetylamidostrychnin.

Zur Darstellung desselben wurden 3 Grm. von der Reduction des Xanthostrychnols herrührendes aus Alkohol umkrystallisirtes Amidostrychnin mit 8 CC. Essigsäureanhydrid drei Stunden lang im Paraffinbad auf 150—170° C. erhitzt. Das etwas braun gefärbte Reactionsproduct wurde mit einem gleichen Volum Eisessig versetzt, diese Mischung in 100 CC. Wasser gegossen und von einer kleinen Menge Harz abfiltrirt. Beim Eindampfen einer Probe des Filtrates schied sich das Acetat der Acetylverbindung krystallinisch aus. Es ist übrigens bequemer, die essigsaure Lösung der Acetylverbindung mit Ammoniak zu neutralisiren, worauf das Acetylamidostrychnin als grauweisser, körniger krystallinischer Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet und in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich aus quadratischen Täfelchen bestehende Krystallaggregate aus. Der Körper gibt in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Kaliumbichromatlösung versetzt nicht mehr Blaufärbung. Ebenso entsteht beim Diazotiren desselben und der nachherigen

Vereinigung mit β-Naphtollösung kein rothgefärbter Niederschlag oder eine Färbung. Kocht man aber die verdünnte schwefelsaure Lösung der Verbindung einige Zeit, dann zeigt dieselbe alle Reactionen des Amidostrychnins (Blaufärbung mit Kaliumchromat, rother Azofarbstoff mit β-Naphthol) in deutlicher Weise.

Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Acetylamidostrychnin schmilzt bei 205° C. (unc.)

Die Analyse der Verbindung lieferte folgende analytische Daten:

I. 0·2365 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0·5736 Grm. Kohlensäure und 0·1405 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}N_2O_2NHC_2H_3O+H_2O$
C.....66·13	67·48
H..... 6·60	6·60

Es hält also das Acetylamidostrychnin bei 100° C. ein Molekül Wasser zurück.

Die Verbindung wurde nunmehr bei 150° C. während 8 Stunden getrocknet, wobei schon nach 2 Stunden das Gewicht constant war. Die so getrocknete wasserfreie Verbindung wurde analysirt:

II. 0·2270 Grm. Substanz, bei 150° C. getrocknet, ergaben 0·5735 Grm. Kohlensäure und 0·1234 Grm. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}N_2O_2NHC_2H_3O$
69·00	70·58
6·04	6·39

Das Chlorhydrat des Acetylamidostrychnins bildet farblose Tafeln, welche in Wasser leicht löslich sind. Durch Zusatz von Platinchloridlösung zur concentrirten wässerigen Lösung des Chlorhydrates, wird das Platindoppelsalz desselben als ein orangegelber Niederschlag abgeschieden. Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, in heissem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Auch mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Oxalsäure bildet das Acetylamidostrychnin gut krystallisirende Salze.

Die auf gleiche Weise aus dem durch Reduction des Nitrostrychnins in saurer Lösung erhaltenem Amidostrychnin dargestellte Acetylverbindung stimmt in allen Eigenschaften mit dem eben geschilderten Acetylamidostrychnin überein, so dass also bewiesen ist, dass das Xanthostrychnol bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ebenfalls Amidostrychnin lieferte.

Nach dem Ergebniss der Reduction lag also in dem Xanthostrychnol kein Azokörper vor. Die weitere Beobachtung des Verhaltens des Xanthostrychnols gegenüber Säuren und Alkalien führte uns schliesslich zur richtigen Auffassung dieser Verbindung.

Wie wir schon in der ersten Abhandlung erwähnten, überwiegen die basischen Eigenschaften des Xanthostrychnols seine sauren, sehr verdünnte Essigsäure löst dasselbe schon in der Kälte langsam auf, auch von verdünnten Mineralsäuren wird es unter Bildung einer citrongelben Flüssigkeit sehr leicht gelöst. Neutralisirt man eine solche Lösung vorsichtig mit Ammoniak, so verändert sich die Farbe derselben nicht, sowie man aber einen Tropfen Ammoniak im Überschuss zufügt, schlägt die citrongelbe Färbung in Orange um, indem sich jetzt wieder das Ammonsalz des Xanthostrychnols in Lösung befindet.

Kocht man aber die verdünnte salzsaure Lösung des Xanthostrychnols während einiger Minuten, dann schlägt die schön citrongelbe Farbe derselben in ein viel schwächeres Gelb um. Beim allmäligen Zusatz von Ammoniak bis zur Neutralisationsgrenze bleibt die Lösung klar, bei weiterem Zusatz von Ammoniak entsteht diesmal ein hellgelber Niederschlag. Ein gleiches Verhalten zeigt das Xanthostrychnol, wenn man es einige Zeit in concentrirter Salzsäure gelöst stehen lässt, es scheidet sich dann nach Zusatz von Ammon in geringem Überschuss auch ohne vorheriges Erwärmen, derselbe gelbe Niederschlag wie vorhin aus. Wie die Untersuchung dieses Niederschlages lehrte, geht das in Alkalien leicht lösliche Xanthostrychnol beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und in concentrirter Salzsäure gelöst auch schon bei gewöhnlicher Temperatur in Nitrostrychnin über. Dasselbe wurde abermals in Salzsäure gelöst und das krystallisirte Chlorhydrat, welches die Krystallform und Löslichkeit des Nitrostrychninchlorhydrats zeigte, wieder mit Ammoniak zersetzt, der

Schmelzpunkt der so erhaltenen Base war ebenfalls identisch mit dem des Nitrostrychnins.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass die Salzsäure wasserabspaltend gewirkt habe und dass das Xanthostrychnol ein Hydrat des Nitrostrychnins sei. Es wurde daher der aus der Lösung das Xanthostrychnolkaliums durch Einleiten von Kohlensäure abgeschiedene Niederschlag, nach dem vollständigen Auswaschen und nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure, direct der Analyse unterworfen. Wir erhielten hiebei Zahlenwerthe, welche für das Xanthostrychnol die Formel $C_{21}H_{21}N_2O_2NO_2\ 2H_2O$ ergaben.

I. 0·2326 Grm. der über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergaben 0·5123 Grm. Kohlensäure und 0·1214 Grm. Wasser.

II. 0·2627 Grm. Substanz ergaben 0·5745 Grm. Kohlensäure und 0·1383 Grm. Wasser.

III. 0·2272 Grm. Substanz ergaben 0·500 Grm. Kohlensäure und 0·1190 Grm. Wasser.

In hundert Theilen gefunden:

	I	II	III
C.....	60·07	59·64	60·02
H.....	5·80	5·84	5·82

Es berechnet sich in Procenten für

	$C_{21}H_{21}N_2O_2NO_2.3H_2O$	$C_{21}H_{21}N_2O_2NO_2.2H_2O$	$C_{21}H_{21}N_2O_2NO_2.H_2O$
C	58·20	60·72	63·47
H	6·23	6·02	5·79

Die im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknete Substanz erleidet im Luftbade bei 100° C. keine Gewichtsabnahme, bei 150° C. getrocknet, nahm deren Gewicht ab und wurde nach 28stündigem Trocknen constant. Hiebei verloren 0·3647 Grm. Substanz 0·0256 Grm. an Gewicht, entsprechend 7·01 Procent; beim weiteren Trocknen trat bei 200° C. nach 30 Stunden wieder Gewichtsconstanz ein, die Substanz hatte jetzt 11·8 Procent an Gewicht abgenommen und war tiefbraun gefärbt. Aus diesem Verhalten (für die Rückbildung

des Nitrostrychnins aus Xanthostrychnol berechnet sich eine Gewichtsabnahme von nur 8·67 Procent) ist ersichtlich, dass das dem Nitrostrychnin angelagerte Wasser aus dem Xanthostrychnol durch Trocknen nicht so glatt wieder entfernt werden kann, wie dies durch wasserentziehende Mittel, wie concentrirte Salzsäure, geschieht.

Auf Grund der Ergebnisse unserer in der ersten Abhandlung mitgetheilten Analysen haben wir das Xanthostrychnol für isomer mit Nitrostrychnin gehalten. Um dasselbe nämlich zur Analyse im reinsten Zustande zu erhalten, hatten wir den Körper zunächst in das krystallisirte Chlorhydrat übergeführt und aus diesem die Base mit Ammoniak wieder abgeschieden. Es war uns damals die so interessante Abspaltung des Wassers durch Säuren noch nicht bekannt, und so haben wir eben Nitrostrychnin wieder erhalten und analysirt.

Wie bereits erwähnt wurde, löst sich das Xanthostrychnol in Alkalien mit grosser Leichtigkeit, auch haben wir schon früher[1] das Kaliumsalz des Xanthostrychnols beschrieben. Die daselbst angenommene Formel $C_{21}H_{21}(NO_2)N_2O_2K_2$ verlangte 17·1% Kalium und wir hatten nur 14·71 Procent gefunden, ein Resultat, welches dem für die nunmehrige Formel berechneten Gehalt an Kalium (es entsprechen $C_{21}H_{21}NO_2N_2O_2.2KOH$, — 15·92 Procent K.) viel näher steht. Wir tragen nach, dass sich Xanthostrychnol auch in Ammoniak und sogar in Trimethylamin auflöst mit gelb oranger Färbung, indessen sind diese Salze so labil, dass schon beim Erwärmen der wässerigen Lösungen Dissociation eintritt, indem die flüchtige Base entweicht und freies Xanthostrychnol zurückbleibt. Auch ein Anilinsalz konnten wir nicht isoliren, wohl löste sich das Xanthostrychnol leicht in alkoholischer Anilinlösung in der Wärme auf, unter Bildung einer tiefgelb gefärbten Lösung, aber es krystallisirte beim Erkalten unverändert wieder heraus; es zerfällt also das in der Wärme gebildete Anilinsalz wieder beim Abkühlen.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung genau dieselben Werthe, welche auch das freie Xanthostrychnol lieferte. Es gaben 0·2398 Grm. Sub-

[1] Monatsh. f. Chemie 6. 852.

stanz, 0·5226 Grm. Kohlensäure und 0·1269 Grm. Wasser entsprechend 59·4% C und 5·9% H.

Aus der alkoholischen Anilinlösung krystallisirt das Xanthostrychnol in feinen haarförmigen Nadeln.

In Baryt- und auch in Kalkwasser löst sich das Xanthostrychnol leicht beim Erwärmen auf. Es wurde in aufgeschlämmtes Xanthostrychnol so lange vorsichtig Barytwasser getröpfelt, bis eine Probe sich in kochendem Wasser klar auflöste. Der entstandene dicke gelbe Brei wurde in das gleiche Volum kochendes Wasser eingetragen und die klare Lösung erkalten gelassen, es schied sich das saure Barytsalz in zu kugeligen Warzen vereinigten prismatischen Kryställchen von citrongelber Farbe aus. Das mit kaltem Wasser ausgewaschene Salz wurde im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, es erlitt auch beim nachherigen Trocknen bei 100° C. keinen Gewichtsverlust mehr.

Die Analyse ergab:

0·2718 Grm. Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·5122 Grm. Kohlensäure, 0·1213 Grm. Wasser und 0·0524 Grm. Baryumcarbonat.

In hundert Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{21}N_2O_2NO_2)_2\ 2H_2O\ Ba(OH)_2$
C	52.58	52.33
H	4·90	4·60
Ba	13·45	14·20

Ausser diesem sauren Bariumsalz bildet sich ein neutrales Bariumsalz, wenn Xanthostrychnol mit überschüssigem Barytwasser auf dem Wasserbad eingedampft wird. Der heisse Verdampfungsrückstand besitzt eine tief scharlachrothe Farbe, sowie derselbe aber erkaltet, verschwindet die rothe Färbung und es tritt wieder die gelbe Farbe auf. Beim Erhitzen wird das Salz wieder roth und so fort, so dass man den Farbenwechsel beliebig wiederholen kann. Es ist möglich, dass das neutrale Salz nur in der Hitze beständig ist und rothe Farbe besitzt, und dass es ähnlich dem Anilinsalz in der Kälte zerfällt in citrongelbes saures Barytsalz und freies Barythydrat.

Die Lösungen der Metallsalze (Silbernitrat, Kupfersulfat) lösen beim Kochen erhebliche Mengen Xanthostrychnol auf, beim Erkalten scheidet sich jedoch keine Metallverbindung desselben, sondern freies Xanthostrychnol aus.

Mit Jodmethyl gibt in Methylalkohol gelöstes Xanthostrychnolkalium einen glänzenden schuppigen Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von Stückchen Ätzkali in ein zinnoberrothes Salz umwandelt.

Bezüglich der Darstellung des Xanthostrychnols zeigte sich, dass es nicht nöthig ist, das Nitrostrychnin zur Überführung in jenes mit alkoholischem Kali zu kochen, sondern dass der gleiche Effect auch mit wässeriger Kalilauge erreicht wird. Erwärmt man die Nitrobase mit verdünnter Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbade, so löst sich dieselbe mit tief orangegelber Farbe auf. Durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung wird krystallisirtes Xanthostrychnol ausgeschieden, auch mit verdünnter Essigsäure kann man neutralisiren, um dasselbe abzuscheiden, jedoch nur in der Kälte.

Es fragte sich nun, ob die Gegenwart der Nitrogruppe im Strychninmolekül es war, welche das Nitrostrychnin befähigte, Wasser unter Bildung eines mit sauren Eigenschaften begabten Körpers aufzunehmen. Zu diesem Zwecke prüften wir die Einwirkung von alkoholischem Kali auf unverändertes Strychnin, hiebei zeigte sich, dass in der That auch das Strychnin ein dem Xanthostrychnol anologes Hydrat bildet, welches wir demgemäss als Strychnol bezeichnet haben und dessen Schilderung wir folgen lassen.

Strychnol.

Man wendet zur Darstellung des Strychnols statt alkoholischer Kalilauge zweckmässig Natriumalkoholat an. Es wurden 30 Grm. Strychnin (aus krystallisirtem Nitrat abgeschieden) mit 30 Grm. Natriumalkoholat und 150 CC. absolutem Alkohol in einem Kolben gemischt. Schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Lösung des Strychnins unter Gelbfärbung des Gemisches. Durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade wurde vollständige Lösung des Strychnins bewirkt. Es wurde nun der Kolbeninhalt der Schale mit 50 CC. Wasser versetzt und nun eingedampft, bis sich der grösste Theil des

Alkohols verflüchtigt hat. Es scheidet sich dabei ein braunes Öl ab, das beim Erkalten dickflüssig wird und sich bei längerem Liegen an der Luft mit einer festen Kruste überzieht. Es wurde nun die unter der öligen Schicht befindliche concentrirte Natronlauge so gut als möglich abgezogen, der Rückstand löste sich leicht und vollständig in Wasser auf. Durch Einleiten von Kohlensäure in die filtrirte Lösung entstand nach einigen Stunden ein schwach gelb gefärbter schlammiger Niederschlag, dessen Menge sich nach achtstündigem Einleiten nicht mehr vermehrte. Derselbe wurde jetzt abfiltrirt abgesaugt und mit 100 CC. kaltem Wasser ausgewaschen. (Leitet man länger Kohlensäure ein, so scheidet sich Natriumbicarbonat aus, welches dann wieder vom Strychnol zu trennen ist.) Zur Reinigung des Körpers wurde derselbe in 100 CC. concentrirter Ammonlösung aufgeschlämmt und unter Kühlung so lange Ammoniakgas eingeleitet, bis vollständige Lösung eintrat; durch die hellbraun gefärbte Lösung wurde ein kräftiger Luftstrom geleitet, nach mehrstündigem Einleiten begann bereits die Wiederausscheidung des Strychnols und dieselbe war beendet, als die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak roch. Das so abgeschiedene Strychnol bildet beinahe schon weisse Kryställchen, welche unter dem Mikroskop betrachtet aus kleinen keilförmigen Spiessen bestehen. In grösseren Kryställchen erhält man die Substanz, wenn man deren ammoniakalische Lösung unter einer Glasglocke über Schwefelsäure langsam eindunsten lässt. Auch durch vorsichtiges Neutralisiren der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure lässt sich das Strychnol abscheiden. Dagegen gelingt es nur bei kleinen Proben durch Eindampfen auf dem Wasserbad das Ammoniaksalz des Strychnols zu dissociiren, indem sich die alkalische Strychnollösung beim Eindampfen rasch braun färbt und harzige Schmieren abscheidet.

Das in der oben angegebenen Weise dargestellte und gereinigte Strychnol gibt die Strychninreaction mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nicht mehr, sondern färbt sich, wie später ausführlich geschildert werden soll, mit Schwefelsäure und Salpetersäure intensiv carminroth.

Die im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz wurde analysirt.

I. 0·2915 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·7314 Grm. Kohlensäure und 0·1841 Grm. Wasser.

II. 0·300 Grm. Substanz lieferten 0·7449 Grm. Kohlensäure und 0·1820 Grm. Wasser.

In hundert Theilen gefunden:

	I	II
C.....	68·43	67·72
H.....	7·01	6·74

Es berechnet sich in Procenten für

	$C_{21}H_{22}N_2O_2.3H_2O$	$C_{21}H_{22}N_2O_2.2H_2O$	$C_{21}H_{22}N_2O_2.H_2O$
C....	64·94	68·11	71·59
H....	7·21	7·03	6·82

Es zeigt daher das Strychnol die Zusammensetzung $C_{21}H_{22}N_2O_2.2H_2O$. Es gelingt nicht, dem Strychnol durch Trocknen bei höherer Temperatur derart Wasser zu entziehen, dass wieder Strychnin rückgebildet würde. Während Strychnol nach 10stündigem Trocknen bei 100° C. keine Gewichtsabnahme zeigte, trat eine solche ein beim Trocknen bei 150° C., wobei sich die Substanz schon bräunte. 0·5585 Grm. Strychnol gaben nach 16stündigem Trocknen bei 150° C. 0·0355 Grm. = 6·36 Procent ab, nach weiterem Trocknen während 30 Stunden bei 200° C. stieg der Gewichtsverlust auf 0·060 Grm. = 10·74% (für zwei Moleküle Wasser berechnet sich im Strychnol ein Gewichtsverlust von 10·27%), doch war jetzt die Substanz caffeebraun gefärbt, sie war in verdünnter Salpetersäure nicht mehr vollständig löslich. Aus der filtrirten Lösung schied sich nach dem Übersättigen mit Ammoniak erst nach einigen Stunden ein flockiger Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop die charakteristischen Nadeln des Strychnins nicht mehr zeigte, sondern amorph war. Die bei 200° C. getrocknete Substanz löst sich in englischer Schwefelsäure mit brauner Farbe, auf Zusatz von Kaliumchromatpulver entsteht gleich rothviolette, rasch verschwindende Färbung und es findet stürmische Gasentwicklung unter Bildung von grünem Chromoxydsalz statt. Die charakteristische Reaction des Strychnols mit Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure gibt der Körper ebenfalls nicht mehr.

Das Strychnol wird von sämmtlichen Alkaloidreagentien aus verdünnter essigsaurer Lösung gefällt, es ist in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heissem Wasser löslich, in Äther unlöslich, ebenso in kaltem absoluten Alkohol. In wässerigem Methylalkohol löst es sich etwas auf und krystallisirt beim Verdunsten in Nadelbüscheln heraus, auch in wässerigen Ammonsalzlösungen ist es ziemlich leicht löslich, so löst es sich in essigsaurem Ammoniak in der Wärme leicht auf und krystallisirt beim Erkalten in schönen keilförmigen Krystallen wieder aus.

Verhalten gegen Säuren. Das Strychnol löst sich leicht in verdünnten Säuren, in verdünnter Essigsäure etwas langsam, rasch in verdünnter Salz- und Schwefelsäure. Beim Versetzen dieser Lösungen mit Ammoniak in Überschuss bleibt diese klar, indem das wiedergebildete Strychnolammonium in Lösung bleibt; kocht man aber die verdünnte saure Strychnollösung nur kurze Zeit und fügt jetzt Ammoniak bis zur Alkalescenz hinzu, dann entsteht ein Niederschlag, der reines Strychnin darstellt. Die Umwandlung des Strychnols durch Säuren in Strychnin lässt sich auch derart zeigen, dass man eine Probe desselben in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte löst, hiebei entsteht auf Zusatz von Kaliumbichromatpulver keine Blaufärbung (Abwesenheit der Strychninreaction) überlässt man jedoch die schwefelsaure Lösung längere Zeit sich selbst oder wird dieselbe einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, dann entsteht auf Zusatz von Kaliumbichromat die charakteristische Strychninreaction.

Demgemäss erhielten wir aus 20 Grm. Strychnol, welches wir in verdünnter Salzsäure in der Wärme aufgelöst hatten, beim Erkalten ein in glänzenden Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat. Die Hälfte desselben wurde in heissem Wasser gelöst und die Ammoniak versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurmt durch Waschen mit Wasser von den Ammonsalzen befreit und hierauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 278° C.; dieselbe zeigte die Strychninreaction, hingegen fehlte die Strychnolreaction mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Die Verbrennung des Körpers lieferte Zahlen, welche genau für Strychnin stimmen.

I. 0·1994 Grm. Substanz im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, ergaben 0·5484 Grm. Kohlensäure und 0·1156 Grm. Wasser.

II. 0·2354 Grm. Substanz ergaben 0·6490 Grm. Kohlensäure und 0·1404 Grm. Wasser.

In hundert Theilen:

	Gefunden I	II	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2$
C	75·01	75·18	75·44
H	6·44	6·62	6·70

Die Substanz nahm beim Trocknen weder bei 100° C. noch bei 180° C. (während sechs Stunden) an Gewicht ab.

Aus der zweiten Hälfte des krystallisirten Chlorhydrates wurde das Platindoppelsalz in bekannter Weise dargestellt. Dasselbe ergab bei der Analyse ebenfalls auf das Platindoppelsalz des Strychnins stimmenden Gehalt an Platin.

I. 1·1455 Grm. Doppelsalz (im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet) ergab beim Glühen 0·2081 Grm. Pt und

II. 0.600 Grm. Substanz gab 0·1095 Grm. Pt.

Für die Formel $(C_{21}H_{22}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$

	Berechnet	gefunden I	gefunden II
Pt	18·04%	18·17%	18·25%

Während das aus Strychnol regenerirte Strychnin bei der Verbrennung ziemlich gut mit der Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$ stimmende Zahlen lieferte, ist es beachtenswerth, dass ein Strychnin, welches wir durch Fällen aus krystallisirtem Nitrat (dargestellt aus dem von Trommsdorf in Erfurt bezogenen *Strychninum purum crystallisat.*) und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhalten haben, Schmelzpunkt 280° C. unc., einen um 0·6—0·7 Procent zu niedrigen Gehalt an Kohlenstoff aufwies.

I. 0·2505 Grm. bei 110° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·6866 Grm. Kohlensäure und 0·1452 Grm. Wasser.

II. 0·2146 Grm. Substanz ergaben 0·5867 Grm. Kohlensäure und 0·1258 Grm. Wasser.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{21}H_{22}N_2O_2$
C.....	74·75%	74·56%	75·44%
H.....	6·44%	6·51%	6·70%

Nachdem unsere Verbrennungen mit Ausnahme des Strychnols und des aus Strychnol regenerirten Strychnins durchwegs um 0·6—0·7 Procent zu niedrige Kohlenstoffwerthe ergeben haben, wollen wir darauf hinweisen, dass, wie Claus und Glassner[1] hervorheben, nach verschiedenen älteren Angaben, namentlich von Schützenberger (Journal pr. Chemie 75, 123) die Zusammensetzung des Strychnins keine constante, sondern nach C_{20}... und C_{22}... variirende sein soll; anderseits kommen Claus und Glassner zu dem Resultate, dass die Zusammensetzung des Strychnins innerhalb der Kohlenstoffgehalte C_{21} und C_{22} variiren kann.

Zeigt schon das Verhalten des Strychnols beim Trocknen bei erhöhter Temperatur, dass das dem Strychnin incorporirte Wasser nicht Krystallwasser oder Hydratwasser ist, wie man dies vielleicht analog der Bildung von Choralhydrat aus Chloral annehmen könnte, so wird dies noch deutlicher durch die leichte Oxydirbarkeit des Strychnols bewiesen. Bekanntlich löst sich Strychnin in verdünnter Salpetersäure farblos auf und Strychninnitrat in englischer Schwefelsäure gelöst bildet eine schwach gelb gefärbte Lösung von Nitrostrychnin; auch salpetrige Säure, welche auf eine verdünnte salpetersaure Lösung von Strychnin in der Kälte einwirkt, ruft keine Färbung hervor. Auch Strychnol löst sich in verdünnter Salpetersäure in der Kälte farblos auf, fügt man aber zu dieser Lösung ein Körnchen Natriumnitrit, so entsteht augenblicklich eine intensive carminrothe Färbung, ebenso empfindlich erscheint die Reaction, wenn man eine Spur von Strychnol auf dem Uhrglas in einem Tropfen verdünnter Salpetersäure löst und nun einen Tropfen englischer Schwefelsäure zufügt — an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten tritt sofort die carminrothe Färbung auf, welche Tage lang stehen bleibt, wenn kein zu grosser Überschuss von Salpetersäure angewendet worden war. Dass dieser Farbenreaction wirklich eine Oxydation des Strychnols zu Grunde liegt, ist auch daraus ersichtlich, dass dieselbe auch durch Zusatz von Bleisuperoxyd zu einer frischen in der Kälte bereiteten Lösung von Strychnol in

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 14. 773.

verdünnter Schwefeläure hervorgebracht wird. Strychnol ist zum Unterschiede von Strychnin so leicht oxydirbar, dass es auf Silberoxyd reducirend wirkt. Erwärmt man eine schwach ammoniakalische Silberlösung mit einigen Tropfen einer Strychnolammoniumlösung, so entsteht zunächst eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche nach mehrstündigem Stehen einen Silberspiegel abscheidet.

Die Ähnlichkeit der Reaction des Strychnols mit Schwefelsäure und Salpetersäure mit der gleichartigen Reaction des Brucins — bei ersterer ist die Färbung carminroth, bei letzterer zeigt die Rothfärbung einen Stich ins Orange — forderte uns auf, auch den Verlauf der Brucinreaction zu beobachten und es stellte sich die Analogie derselben vollkommen dar. Die Brucinreaction ist bekanntlich als Reagens auf Salpetersäure empfohlen worden, doch auch hier wirkt die Salpetersäure nur oxydirend und die Rothfärbung tritt erst ein, wenn ein Theil der Salpetersäure durch Brucin zu salpetriger Säure reducirt worden ist; demgemäss ist die Prüfung auf Brucin äusserst empfindlich, wenn man zur Lösung von Brucin in englischer Schwefelsäure ein Körnchen Natriumnitrit zufügt. Nicht nur gegenüber salpetriger Säure, sondern auch gegen Bromwassser zeigen Strychnol und Brucin ein allerdings nur zum Theil gleichartiges Verhalten. Setzt man zu etwas in Wasser aufgeschlämmtem Strychnol Bromwasser tropfenweise hinzu, so entsteht anfangs eine hell weinrothe Färbung, die beim weiteren Zusatz in dunkelkirschroth und schliesslich in indigoblau übergeht. Diese letzte Farbe bleibt Tage lang unverändert; fügt man nun Bromwasser im Überschuss hinzu, so entsteht ein voluminöser graublauer Niederschlag. In Wasser aufgeschwämmtes Brucin färbt sich mit den ersten Tropfen Bromwasser violett roth, beim weiteren Zusatz von Bromwasser nimmt die Färbung noch etwas zu, verschwindet aber bei wiederholtem Zusatz rasch wieder, die Reactionsflüssigkeit ist nunmehr farblos.

Während Xanthostrychnol schon durch Einwirkung von wässriger Kalilauge auf Nitrostrychnin entsteht und also die Anlagerung von Wasser ohne Weiteres verständlich ist, haben wir Strychnol auf dieser Weise nicht erhalten. (S. später.) Die Bildung desselben mittelst Natriumaethylat in absolutem Alkohol

bei Ausschluss von Wasser führt zur Annahme, dass zunächst ein Strychninalkoholat entstanden ist, welches sich in Berührung mit Wasser in Alkohol und Strychnol zerlegte nach folgendem Schema:

$$C_{21}H_{22}N_2O_2(C_2H_5ONa)_2 + 2H_2O = C_{21}H_{22}N_2O_2(HONa)_2 + 2C_2H_5OH$$
$$C_{21}H_{22}N_2O_2(HONa)_2 + CO_2 + H_2O = C_{21}H_{22}N_2O_2(HOH)_2 + CO_3Na_2$$

In der That liess sich das Vorhandensein einer Verbindung $C_{21}H_{22}N_2O_2(C_2H_5OH)_2$ auf folgende Art nachweisen. In die Lösung des Strychnins in Natriumalkoholat und absoluten Alkohol wurde trockene Kohlensäure eingeleitet. Es schied sich zunächst Soda aus, dann wurde die Masse trübe unter Ausscheidung eines gelblichweissen Niederschlages, welcher viel Soda beigemengt enthielt. Eine Probe des abfiltrirten Niederschlages getrocknet gab mit Salpetersäure und Schwefelsäure carminrothe Färbung. Jedoch zeigte sich der Körper in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform sehr schwer löslich, so dass auf die Isolirung desselben verzichtet wurde.

Verhalten gegen Alkalien. Das Strychnol löst sich leicht in allen Basen auf und bleibt dabei unverändert. Es löst sich leicht und schon in der Kälte in 10procentiger Trimethylaminlösung, sehr leicht in concentrirtem Ammoniak und den übrigen Laugen, auch in Anilin ist es löslich. Wie schon aus der Reindarstellung desselben ersichtlich, dissociirt das Ammoniaksalz schon beim Einleiten von Luft in die Lösung, indem Strychnol in verdünntem Ammoniak sich nur schwer und theilweise auflöst. Die Salze sind zerfliesslich und können selbst mit Alkohol und Äther nur schwer abgeschieden werden.

Wie schon oben erwähnt, haben wir beim Erhitzen von Strychnin mit wässeriger Kalilauge kein Strychnol erhalten. Es wurden 10 Grm. Strychnin mit 100 Grm. Kalihydrat und 500 Grm. Wasser vermischt und im Paraffinbad zum Kochen erhitzt. Die Temperatur des Kolbeninhaltes stieg von 100° C. nach 3 Stunden auf circa 110° C. nach weiteren 3 Stunden auf 145° C., während das Paraffinbad 170° C. besass. Bei dieser Temperatur begann die Mischung sich gelb zu färben. Um die Reaction zu vollenden, wurde die Temperatur der Masse während einer weiteren Stunde bei 145—150° C. gehalten. Das Gewicht der

Reactionsgemisches betrug 120 Grm., so dass also sämmtliches dem Kalihydrat zugesetztes Wasser sich verflüchtigt hatte, bevor eine Reaction eintrat. Das beim Erkalten erstarrte Gemisch löst sich leicht in Wasser unter schwacher Braunfärbung. Durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Sättigung scheidet sich kein Niederschlag ab, dagegen entsteht auf Zusatz von Essigsäure oder von Mineralsäuren ein havannabrauner Niederschlag, unlöslich in Wasser, jedoch sehr leicht löslich in überschüssiger Säure namentlich in der Wärme. Der Körper löst sich in englischer Schwefelsäure mit brauner Farbe und zeigt auf Zusatz von wenig verdünnter Salpetersäure eine carminrothe Färbung ähnlich wie Strychnol, er reducirt ebenfalls Silberlösung unter Spiegelbildung und zwar energischer als Strychnol. Derselbe dürfte mit dem von Gal und Etard[1] durch Einwirkung von Barytwasser auf Strychnin im zugeschmolzenen Glasrohr bei 135—140° dargestellten Dihydrostrychnin identisch sein, was die weitere Untersuchung zeigen wird.

Nach Gerhardt[2] erhält man durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Strychnin „zwar eine Chinolin enthaltende Flüssigkeit, aber die Menge derselben ist bei gleicher Menge von angewandter Substanz nicht so beträchtlich wie mit dem Chinin und besonders mit dem Cinchonin."

Heinrich Goldschmidt[3] beobachtete, dass beim Schmelzen von Strychnin mit der zehnfachen Menge Ätzkali und etwas Wasser in einer kupfernen Retorte, anfangs eine milchige Flüssigkeit von chinolinartigem Geruche, später gelbe Tropfen, welche im Kühler erstarren übergehen. Letztere Substanz durch verdünnte Säuren zersetzbar, lieferte dabei einen Körper, welcher alle Reactionen des Indols zeigte, im rohen Zustande fäcesartig roch, gereinigt aber nach Jasmin, die Identität dieses Körpers mit Indol hat jedoch Goldschmidt noch nicht festgestellt.

Wir haben Strychnin in das fünffache Gewicht von schmelzendem Kali eingetragen, und beobachteten nur am Beginne der

---

[1] Bulletin de la Soc. chimique 31. 98.

[2] Journ. f. prakt. Chemie 28. 61.

[3] Ber. d. d. chem. Ges. 15. 1977.

Reaction für sehr kurze Zeit das Auftreten von nach Jasmin riechenden Dämpfen, wenn die braune Masse bei allmäligem Steigern der Temperatur schwere kratzende Dämpfe ausstiess, wurde die Reaction unterbrochen. Der Retorteninhalt wurde hierauf in Wasser gelöst und die Lösung mit Wasserdämpfen destillirt. Das Destillat war milchig getrübt und roch stark fäcesartig, in der That enthielt dasselbe einen Körper, welcher sämmtliche Reactionen des Indols gab — rothen krystallinischen Niederschlag mit rauchender Salpetersäure, dunkel violettbraunen Niederschlag mit Chromsäure. Nach kurzer Zeit wurde das Destillat klar, dasselbe enthielt nun einen Körper, welcher mit rauchender Salpetersäure keinen rothen, sondern nur einen weissen flockigen Niederschlag gab.

Die von den beiden flüchtigen Basen befreite Lösung wurde nun mit Schwefelsäure angesäuert, wieder mit Wasserdämpfen destillirt. Das sauer reagirende Destillat wurde mit Soda neutralisirt eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Nach dem Verjagen des Alkohols blieben fettig glänzende Blättchen zurück, aus denen beim Ansäuren mit Schwefelsäure sich ölige Tropfen ausschieden, wobei sich zugleich intensiver Geruch nach Buttersäure entwickelte. Der in der Retorte zurückbleibende harzartige Körper löst sich leicht in Alkalien und fällt auf Zusatz von Mineralsäuren wieder aus. Wir möchten noch bemerken, dass der angenehme Jasmingeruch (Chinolin?), welcher bei der Kalischmelze des Strychnins im Beginne und nur für sehr kurze Zeit auftritt, auch schon bei einer niedereren Temperatur entsteht und dessen Entwicklung länger anhält, wenn man alkoholisches Kali mit Strychnin gemengt erhitzt. Erhitzt man nach Verjagen des Alkohols bis zum Eintritt der Kalischmelze, und setzt nach dem Erkalten der Schmelze Wasser hinzu, so destilliren mit den Wasserdämpfen wieder nur fäcesartig riechende Dämpfe über. Glatter scheint Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung bei 250° C. auf Strychnin einzuwirken, hierüber hoffen wir nächstens weitere Mittheilung zu machen.

Nicht nur Wasser, sondern auch Wasserstoff lässt sich an Strychnin anlagern. Behandelt man Strychnin in alkoholischer

Lösung mit metallischem Natrium, so tritt Reduction desselben ein. Die vollständige Lösung des Natriums wurde durch Erwärmen beschleunigt. Die auf dem Wasserbade eingedampfte Masse wurde mit Wasser aufgenommen, wobei ein weisser Rückstand verblieb, die wieder eingedampfte Masse wurde mit verdünnter Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt, wobei eine klare Lösung entstand. Beim Übersättigen dieser Lösung mit Ammoniak, schied sich ein weisser voluminöser Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskop als amorph erwies. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und abgepresst. Eine Probe desselben in Wasser aufgeschlämmt gibt mit Bromwasser violette Färbung ähnlich dem Brucin und Strychnol, eine andere Probe gibt mit Salpeterschwefelsäure versetzt intensive Violettfärbung. In Anbetracht der Entstehung des Körpers, und dass derselbe in Alkalien unlöslich ist und doch ähnliche Reactionen wie das Strychnol gibt, dürfen wir denselben wohl als Wasserstoffadditionsproduct des Strychnins — als Strychninhydrür auffassen. Die genaue Charakterisirung des Körpers wollen wir in der nächsten Mittheilung bringen.

Nachtrag. Da Strychnin bereits von verdünnten Alkalien bei 100° C. verändert wird, war es von Interesse zu untersuchen, ob dasselbe auch gegen Säureeinwirkung empfindlich ist. Wir haben in der That gefunden, dass sowohl Schwefelsäure als auch Salzsäure in mässig verdünntem Zustande schon bei der Temperatur des Wasserbades Strychnin verändern und wir erlauben uns kurz die bisherigen Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche mitzutheilen.

Es wurde 1 Grm. Strychnin mit einer Mischung von 10 CC. englischer Schwefelsäure mit 10 CC. Wasser, in einem Kölbchen auf dem Wasserbade während vier Tage erwärmt. Die Lösung färbte sich hiebei braun. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit Ammoniak übersättigt, wobei sich ein weisser unter dem Mikroskop amorpher Niederschlag ausschied. Die mit kaltem Wasser ausgewaschene Base ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, ziemlich gut aber in kochendem Alkohol, leicht löslich in siedendem Aceton und namentlich in Chloroform. Aus heissem Alkohol krystallisirt die Base in rosettenartig gruppirten Krystallblättchen, sie gibt die Strychninreaction mit Schwefelsäure und

Kaliumbichromat nicht mehr, hingegen eine rothe Färbung mit Salpeterschwefelsäure, sie schmilzt bei 270° C. Die Salze der Base unterscheiden sich in ihrer Krystallform und Löslichkeit von den entsprechenden Salzen des Strychnins.

In anderer Weise verlauft die Einwirkung einer 25procentigen Salzsäure auf Strychnin. Erwärmt man 20 Grm. Strychnin mit 200 Grm. 25 procent. Salzsäure in einem Kolben auf dem Wasserbade, so färbt sich die Lösung ebenfalls bald braun. Nach vierstündigem Erwärmen wurde die Reactionsmasse in das zehnfache Volum heisses Wasser gegossen und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zugesetzt. Es scheidet sich wenig eines harzigen Körpers aus, beim Abkühlen der hievon abgezogenen Flüssigkeit scheidet sich eine in massiven Säulen krystallisirende Base aus. Die abfiltrirte ausgewaschene und abgepresste Base wog 15 Grm. Diese Base färbt sich beim Liegen an der Luft schwach roth, in Wasser ist sie sehr schwer löslich, in kaltem absolutem Alkohol etwas löslicher, aus kochendem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten in klinorhombischen Prismen aus, deren Schmelzpunkt bei 272° C. liegt.

Lässt man Salzsäure von gleicher Concentration auf Strychnin längere Zeit z. B. vier Tage auf dem Wasserbade einwirken, dann entsteht eine neue Base, welche ein in Wasser zerfliessliches Chlorhydrat bildet, und welche aus der salzsauren Lösung sich auf Zusatz von Ammoniak als dickes, flüssiges Öl abscheidet, das beim Liegen an der Luft bald fest wird. Fügt man zur wässerigen Lösung des Chlorhydrats verdünnte Salpetersäure hinzu, so entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag. Auch diese Base gibt in englischer Schwefelsäure gelöst auf Zusatz von etwas Salpetersäure eine intensiv carminrothe Färbung.

Einwirkung von Cyankalium auf Dinitroanilin.

Von **E. Lippmann** und **F. Fleissner.**

(Mittheilung aus dem III. Universitätslaboratorium im Convictgebäude.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1886.)

Das zu nachfolgenden Versuchen dienende Dinitroanilin war das assymetrische $\overset{1}{N}H_2\overset{2}{N}O_2\overset{4}{N}O_2$, dessen Darstellung nach Rudnew[1] aus Acetanilid am besten gelingt. Es wurden 10 Theile Acetanilid in ein Gemenge von 40 Theilen rauchender Schwefelsäure und 50 Theilen rauchender Salpetersäure langsam unter tüchtigem Schütteln eingetragen. Dann wird der Kolbeninhalt in Eiswasser gegossen, das gebildete Dinitroacetanilid abfiltrirt, gewaschen und aus viel Wasser umkrystallisirt. Dasselbe zeigte sofort den richtigen Schmelzpunkt und wurde mit der theoretischen nöthigen Menge Ätzkali aufgekocht bis zur Beendigung der Reaction, dann wurde mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Dinitroanilin abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es dann in gelben monoklinen bei 180° C. schmelzenden Krystallen. Eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Dinitroanilin wird auf 60° C. erhitzt und hierauf eine alkoholische Cyankaliumlösung (1 Molekül) langsam zufliessen gelassen.

Hierbei geräth die Flüssigkeit ins Kochen, färbt sich braunroth unter Entwicklung von Ammoniak und lässt nach längerem Stehen in der Kälte einen braunrothen Niederschlag fallen, der das unreine Kaliumsalz des Dinitroamidophenols ist. Derselbe wird, nachdem er mit Weingeist hinreichend gewaschen worden, in H_2O gelöst, mit HCl gefällt und auf reines Phenol verarbeitet.

Man bringt zu diesem Zwecke die braunrothe Masse auf Thonplatten, lässt bei Zimmertemperatur sehr gut trocknen und extrahirt einige Stunden mit Chloroform am besten mit Hilfe eines mit einem Kühler in Verbindung stehenden Extractionsapparates.

[1] Zeitschrift für Chemie 1871.

Das Chloroform lässt beim Erkalten metallische glänzende braunrothe Krystalle fallen, die noch einmal aus demselben Mittel umkrystallisirt als analysenrein betrachtet werden können. Dieselben sind

Dinitroamidophenol,

dessen Bildung durch folgende Gleichungen erklärt werden kann:

$$C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + H_2O = C_6H_3(NO_2)_2HO + NH_3,$$
$$C_6H_3(NO_2)_2HO + O + NH_3 = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)HO + H_2O.$$

Der Sauerstoff abgebende Körper ist hier entschieden Dinitroanilin, von dem ein bedeutender Theil unter Bildung brauner harziger Producte, zerstört wird, wie wir dies bereits früher hier[1] ausgeführt haben. Dass die Cyanwasserstoffsäure bei dieser Reaction polymerisirt wird, ist sehr wahrscheinlich, infolge dessen steht dieselbe einer weiteren Oxydation nicht im Wege.

Das Dinitroamidophenol stellt braunrothe Krystalle vor, die bei 225° C. schmelzen, schönen Flächenschimmer zeigen, in H_2O Chloroform sehr schwer, in Alkohol, Äther leichter löslich sind. Die Substanz besitzt den Charakter einer ausgesprochenen Nitroverbindung. Sie wird durch Wasserstoff H_2S reducirt; ihre Salze, die meistens gelbrothe Farbe zeigen, verpuffen beim Erhitzen.

I. 0·202 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·2705 Grm. CO_2 und 0·0475 Grm. H_2O.

II. 0·1806 Grm. gaben 0·2413 Grm. CO_2 und 0·0453 Grm. H_2O.

III. 0·1793 Grm. lieferten nach Dumas bei 12° C. und 746 Mm. Barometerstand 33 CC. Stickgas.

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_5N_3O_5$
	I	II	III	
C	36·52	36·44	—	36·2
H	2·61	2·78	—	2·5
N	—	—	21·43	21·11.

[1] Diese Monatshefte 1885, Juli-Heft.

Baryumsalz. Gelbe seidenglänzende, asbestartige Nadeln werden beim Fällen des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum ausgeschieden. Da dieselben in kaltem Wasser schwer löslich sind, so können dieselben aus H_2O umkrystallisirt werden. Vor der Analyse wurden sie bei 150° C. getrocknet.

0·165 Grm. gaben mit Schwefelsäure eingedampft geglüht 0·0712 Grm. Baryumsulfat.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8N_6O_{10}Ba$
Ba....25·38	25·7.

Kaliumsalz. Gelbrother Niederschlag, der entsteht, wenn zu einer alkoholischen Phenollösung alkoholische Kalilauge zugesetzt wird. Man saugt ab und krystallisirt aus Weingeist, in welchem das Salz schwer löslich ist.

0·2224 Grm. gaben mit Schwefelsäure eingedampft geglüht 0·0807 Grm. Kaliumsulfat.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2\rangle O$ Ka
Ka....16·28	16·45.

Das Kalksalz stellt einen gelben in siedendem Wasser unlöslichen Niederschlag vor.

Das Quecksilbersalz ist ein rothbraunes in kaltem Wasser schwer lösliches Präcipitat, während das Silbersalz frisch gefällt hellrothe Farbe zeigt, die beim Erhitzen mit Wasser ins braunrothe übergeht, wobei das Salz krystallinische Structur annimmt. Das Salz enthält Krystallwasser, das theilweise bei 150° C. vollständig bei 160° C. verdampft, bei welch' letzterer Temperatur das Salz verpufft.

Verhalten gegen Alkalien.

Wird die wässerige alkalische Lösung des Dinitroamidophenols gekocht, so bildet sich unter Entweichen von Ammon, Dinitroresorcin und zwar erfolgt diese Reaction wie die reichliche Ausbeute an dem letzteren und wie die Ammonbestimmung lehren nach folgender Gleichung:

$$C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2\rangle O + H_2O = NH_3 + C_6H_2(NO_2)_2\rangle O_2.$$

0·2024 Grm. Dinitroamidophenol lieferten mit verdünnter Kalilauge 10 Minuten gekocht 0·01475 Grm. Ammon.

	Gefunden	Ber. nach der ob. Gleichung
NH_3	7·28	7·18.

Zur Gewinnung des Phenols wird die Lösung, nachdem sich kein Ammon mehr entwickelt, etwas eingeengt, dann mit Salzsäure angesäuert, der herausgefallene Niederschlag abgesaugt, dann zweimal aus H_2O krystallisirt. Man erhält gelbe Blätter, die bei 145° C. schmelzen, in jeder Beziehung mit dem von Benedikt dargestellten Dinitroresorcin identisch sind.

0·1105 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·1466 Grm. CO_2 und 0·018 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2H_2O_2$
C	36·18	36·00
H	1·8	2·0
N	—	—

Auch das Baryumsalz dieses Resorcins erwies sich sowohl, was Aussehen wie Zusammensetzung betrifft, als identisch mit dem von Benedikt beschriebenen.

Zeigt das Dinitroresorcin nach Benedikt die Structurformel $\overset{1}{O}H\overset{3}{O}H\overset{4}{N}O_2\overset{6}{N}O_2$, so ergibt sich mit Nothwendigkeit für die Dinitroamidoverbindung $\overset{1}{O}H\overset{3}{N}H_2\overset{4}{N}O_2\overset{6}{N}O_2$.

Pikraminsäure, welcher bekanntlich folgende Structur zukommt $\overset{1}{O}H\overset{2}{N}H_2\overset{4}{N}O_2\overset{6}{N}O_2$, erwies sich beim Kochen mit Alkalien indifferent[1], was darauf hinzudeuten scheint, dass hier die Stellung der Amidogruppe von Bedeutung ist, während die Nitrogruppen dieselben Stellungen occupiren, wie in unserem Dinitroamidophenol.

[1] Erhitzt man die alcalische Lösung unter Druck auf 170°C, so findet bei Zersetzung allerdings Ammonbildung statt.

Über das Cyanhydrin des Nitrosodipropylanilins.

Von Dr. **A. Mandl.**

(Mittheilung aus dem III. Universitäts-Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann.)

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1886.)

Nachdem es erwiesen war, dass sich die Nitrosoverbindungen des Dimethyl und Diaethylanilins mit Cyanwasserstoff zu wohlcharakterisirten Verbindungen vereinigen, ging ich an die Darstellung des Cyanhydrins des homologen Nitrosodipropylanilins. Da die letztere Verbindung meines Wissens noch nicht dargestellt worden, so bereitete ich dieselbe nach der von Baeyer angegebenen Methode zur Darstellung von Nitrosoverbindungen tertiärer Basen.

Nitrosodipropylanilin.

Das zur Darstellung dieses Präparates nöthige Dipropylanilin[1] wurde aus Anilin und Propyljodid (aus Gährungspropylalkohol erhalten) dargestellt und zeigte den constanten Siedepunkt 240—42° C. 50 Grm. dieser Base wurden in 100 Grm. concentrirter Salzsäure gelöst, hierzu 400 Grm. Wasser zugefügt und dann unter guter Kühlung 21·5 Grm. eines 99%igen Natriumnitrits eingetragen. Dass der Zusatz des letzteren langsam geschehe, ist von Wichtigkeit für das Gelingen der Operation.

Die salzsaure Lösung zeigt, nachdem alles Natriumnitrit eingetragen, rothbraune Farbe, ohne dass sich ein Salz ausscheidet. Hierauf wird bei fortgesetzter Kühlung die neue Base mit Soda gefällt; dieselbe zeigt anfangs ölige Beschaffenheit, wird aber bald fest, wenn das salpetrigsaure Natrium nicht zu schnell eingetragen worden ist. Man filtrirt durch ein von Eis umgebenes Filter, wäscht

[1] Monatshefte 1882, pag. 711.

mit Wasser nach und bringt den hellgrünen Niederschlag auf eine Thonplatte und lässt denselben an einem kühlen Ort trocknen.

Die auf diese Weise erhaltene Nitrosoverbindung zeigt grosse Löslichkeit in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und wurde desshalb aus Ligroin umkrystallisirt. Smaragdgrüne Krystalle, die bei 42° C. schmelzen und beim Kochen mit verdünnter Lauge in Nitrosophenol und Dipropylamin zerfallen.

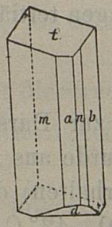
Herr Eduard Palla war so freundlich, im mineralogischen Museum des Herrn Professor Schrauf die Messung dieser Krystalle vorzunehmen und mir hierüber Folgendes mitzutheilen:

„Die Substanz liegt in grünen, nach der z Axe langgestreckten Krystallen vor, die dem asymmetrischen Systeme angehören.

$$a:b:c: = 0{\cdot}5759:1:0{\cdot}2767$$

$$\xi = 81°25'$$
$$\eta = 85\ 16$$
$$\zeta = 89\ 36$$

Beobachtete Flächen



$a(100)$	
$b(010)$	$b_1(0\bar{1}0)$
$n(110)$	
$m(1\bar{1}0)$	$m_1(\bar{1}10)$
$d(10\bar{1})$	
$t(101)$	$t_1(\bar{1}0\bar{1})$

Den Rechnungen wurden folgende Winkel zugrunde gelegt:

$$at = 67°57'$$
$$ad = 60\ 17$$
$$ab = 89\ 42$$
$$am = 30\ 9$$
$$bc = 98\ 35$$

	Beobachtet	Berechnet
at =	67°57'	—
an =	30 1	30° 0'
ad =	60 17	—
am =	30 14	30 9
bt =	97 38	97 50
bn =	59 47	59 42
bd =	82 11	82 24
b_1m =	60 11	60 9
mt =	66 42	66 47
md =	68 51	68 40

Spaltung vollkommen nach t(101) mit muscheligem Bruch. Die Spaltungsflächen fluoresciren in schön stahlblauem Lichte. Spaltblättchen geben unter dem Condensor den Austritt einer Axe gegen m hin. Die Auslöschungsschiefe beträgt auf m_1 circa 15° gegen bm_1."

Die Analysen der Base ergaben folgende Werthe:

0·2137 Grm. gaben 0·548 Grm. CO_2 und 0·1648 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO\\ N\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\ C_3H_7\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$
C.....	69·93	69·9
H.....	8·6	8·7
N.....	—	—

Platinsalz. Versetzt man die salzsaure Lösung der Nitrosoverbindung mit Platinchlorid, so fällt sofort ein hellbrauner krystallinischer Niederschlag, der aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde.

0·3139 Grm. geben erhitzt 0·0744 Grm. Platin;

	Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}C_6H_4(NO)\\ \left.\begin{matrix}C_3H_7\\ C_3H_7\end{matrix}\right\} NHCl\end{matrix}\right]^{2+}PtCl_4$
Pt.....	23·7%	23·67

Darstellung des Cyanhydrins.

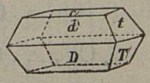
1 Molekül der Nitrosoverbindung wurde in Weingeist gelöst und mit 1 Molekül alkalifreien, durch Schmelzen von gelben Blutlaugensalz erhaltenen Cyankalium, welches ebenfalls in Weingeist gelöst ist, versetzt. Man kocht einige Zeit auf dem Wasserbade, dampft zur Trockene ein, löst in Weingeist, setzt noch etwas Cyankalium hinzu und wiederholt die Operation. Man wäscht nun den Rückstand mit H_2O, setzt Alkohol hinzu, wodurch sich bei langen Stehen Krystalle ausscheiden. Dieselben wurden wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. Herr Eduard Palla war so freundlich, mir über dieselben Folgendes zu berichten:

„Die Substanz ist in kleinen rubinrothen Krystallen ausgebildet, von denen jedoch infolge sehr schlechter Flächenbeschaffenheit nur ein einziger zur Untersuchung herangezogen werden konnte. Das Krystallsystem ist das asymmetrische.

$$a : b : c = 0{\cdot}8068 : 1 : 1{\cdot}9993$$

$$\xi = 96°27'$$
$$\eta = 95\ 52$$
$$\zeta = 81\ 28$$

Beobachtete Flächen:



$c = (001)$
$d = (101)$
$D = (10\bar{1})$
$t = (011)$
$T = (01\bar{1})$

Den Rechnungen wurden die beobachteten Werthe zugrunde gelegt:

$cd = 63°52'$
$cD_1 = 72\ 28$
$cT_1 = 68\ 10$
$Tt = 52\ 45$
$TD = 90\ 4$
$T_1d = 72\ 45$

Als Mittel dieser combinirten Werthe ergibt sich:

$$ACB = 98°32'$$
$$AC = 85\ \ 0$$
$$AB = 97\ 58$$
$$BC = 84\ 20$$

Spaltung nach der Basisfläche (*c*).

Ein von den domatischen Kanten *cd* und *ct* begrenztes, nahezu gleichseitiges Spaltblättchen besass eine Hauptschwingungsrichtung, welche einen Winkel von nur circa 5° mit der Diagonale machte. Unter dem Condensor zeigte sich der seitliche Austritt einer Axe."

Das so erhaltene Cyanhydrin zeigt den Schmelzpunkt 140°, ist in Wasser unlöslich, löst sich schwer in kalten Alkohol, Äther, wird dagegen leicht von siedenden Alkohol und Chloroform aufgenommen. Salzsäure löst es mit rother Farbe; beim Eindampfen tritt unter Missfärbung Zersetzung ein.

0·162 Grm. gaben 04065 Grm. CO_2 und 0·121 Grm. H_2O

0·1748 „ „ nach Dumas bei 20° C, und 750 Mm. Barometerstand 25 CC. Stickgas:

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{25}H_{37}N_5O_2$
C	68·39	68·33
H	8·29	8·40
N	16·10	15·94

Verhalten gegen Wasserstoff.

Es war wichtig, das Verhalten dieser Nitrosoverbindung gegen Wasserstoff im status nascens zu untersuchen. Der Analogie nach musste ein solches Cyanhydrin zerfallen in Ammoniumformiat und Dipropylphenylendiamin

$$C_{25}H_{37}N_5O_2 + 8H = NH_4CHO_2 + 2\left[C_6H_4\begin{matrix}N(C_3H_7)_2\\NH_2\end{matrix}\right]. \quad 1)$$

Die Untersuchung des hierbei gebildeten Dipropylphenylendiamin wurde nicht unternommen, da dessen Bildung hier nach der mit den Nitrosoverbindungen der Homologen vorgenommenen

Versuchen mehr als wahrscheinlich erscheint, und die Bildung dieser Base durch Reduction der Nitrosoverbindung weit einfacher erscheint. Gewogene Mengen des Cyanhydrins wurden mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung versetzt; hierbei erfolgt sofort Entfärbung der Lösung. Nachdem diese alkalisch gemacht worden ist, wird bei 70—80° C. ein Luftstrom durchgesaugt, der an vorgelegte titrirte Schwefelsäure alles Amon abgibt.

0·4185 Grm. gaben 0·012674 Grm. NH_3

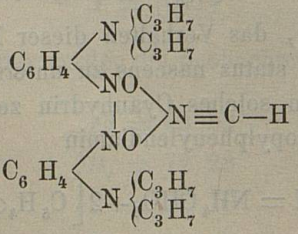
	Gefunden	Berechnet für obige Gleichung 1)
NH_3	3·02	3·87

Man konnte hier die Menge des durch Reduction gebildeten Ammon nur annäherungsweise bestimmen, da man die alkalische Lösung nicht zum Sieden erhitzen darf, weil sonst beträchtliche Mengen Dipropylphenylendiamin übergehen, wodurch die Ammonbestimmung ungenau wird.

Es entwich also bei der Versuchstemperatur 70—80° C. nicht alles gebildete Ammoniak trotz der langen Versuchsdauer, 2—3 Stunden, aus der alkalischen Flüssigkeit.

Der Nachweis der Ameisensäure ging nach bekannter Weise vor sich, dass 1—2 Grm. Substanz mit Zinkstaub und Schwefelsäure bei aufsteigendem Kühler erhitzt wurden; die gebildete Ameisensäure wurde dann mit Wasserdämpfen abdestillirt und durch Reduction von Sublimat wie Silbernitratlösungen nachgewiesen.

Fasst man diese Versuchsergebnisse zusammen, so ist wohl kein Zweifel, dass dem hier vorliegenden Cyanhydrin folgende Structurformel zukömmt:



Über den Einfluss von Glycerin, Zucker und Fett auf die Ausscheidung der Harnsäure beim Menschen.

Von **J. Horbaczewski** und **F. Kaněra.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1886.)

Die Literatur weist keine systematische, experimentelle Untersuchung über die Entstehung der Harnsäure beim Säugethiere auf, wenn man von einigen, mehr therapeutisches Interesse beanspruchenden Arbeiten absieht, in welchen der Einfluss von Mineral- und Trinkwässern, sowie einiger Medicamente auf die Harnsäureausscheidung studirt wurde, die aber unsere Kenntnisse über die Harnsäurebildung im Thierleibe nicht wesentlich förderten.

Wichtig ist die seit langer Zeit bekannte und von Anderen bestätigte Angabe von Ranke, dass der Harnsäuregehalt des Harnes nach Genuss von viel Fleisch sich steigert, dass dagegen Fasten und vegetabilische Kost die Harnsäureausscheidung vermindern.

In den im Nachfolgenden mitgetheilten Versuchen wurde zunächst der Einfluss des Glycerins auf die Entstehung der Harnsäure im Organismus des Menschen untersucht. An die Versuchsreihe mit Glycerin reihen sich die Versuchsreihen mit Rohrzucker und Fett.

Die Versuche wurden am Menschen ausgeführt, und zwar diente der eine von uns (Kaněra) als Versuchsmann. Die Resultate, die man an Hunden oder anderen Thieren erhalten würde, könnten, da es sich um Versuche über Harnsäurebildung handelt, nicht direct auf den Menschen bezogen werden, da bekanntlich in dieser Hinsicht verschiedene Säugethiere untereinander und vom Menschen bedeutend differiren.

Die Versuche wurden in der Zeit vom 25. November 1885 bis zum 16. Februar 1886 ausgeführt. Einige Stickstoff-

bestimmungen im Harne und den Faeces des Versuchsmannes während der gewöhnlichen Lebensweise ergaben die Menge von Stickstoff, die in der Nahrung desselben während des ganzen Versuches enthalten war. Die Nahrung, welche während des ganzen Versuches sehr gut vertragen wurde, konnte, um den eben erwähnten Zweck zu erreichen, nicht sehr einförmig sein und musste doch eine gleichmässige Zusammensetzung besitzen. Sie erwies sich auch diesen Anforderungen entsprechend. Dieselbe bestand aus Folgendem:

1. Wurst. Dieselbe wurde für den Versuch eigens bereitet, indem reines Fleisch entsprechend gesalzen und gewürzt, geschnitten und durch eine Wurstmaschine viele Male getrieben wurde, so dass die ganze Masse gleichmässig gemischt war. Aus diesem sehr fein geschnittenen Fleisch wurden dann grosse, harte Würste (Salami) gemacht, die gewöhnlich für 3—4 Wochen reichten. Der Vorrath wurde in verschliessbaren Glasbehältern in der Kälte aufbewahrt. Er hielt sich gut conservirt längere Zeit, weil die Temperatur in der verflossenen Jahreszeit fast ununterbrochen unter 0° war, so dass z. B. die Wurst auch nach vier Wochen keinen üblen Geruch hatte. Durch Stickstoffbestimmungen in einzelnen Proben der Wurst wurde festgestellt, dass dieselbe gleichmässig zusammengesetzt war. In der neuangeschafften Wurst wurden wieder Stickstoffbestimmungen ausgeführt, es waren aber auch die später gemachten Würste von demselben Stickstoffgehalt wie die erste, so dass die Tagesration von 200 Grm. während des ganzen Versuches dieselbe bleiben konnte.

2. Emmenthaler-Käse in der Tagesration von 100 Grm. Die mittlere Partie vom grossen Laib Käse wurde im verschliessbaren Gefässe in der Kälte aufbewahrt. Eine solche Partie reichte für etwa sechs Wochen. Die Stickstoffbestimmungen in den einzelnen Proben derselben Partie ergaben nur sehr unbedeutende Unterschiede, die nur auf Analysenfehler bezogen werden konnten.

3. Brod. Dasselbe wurde aus reinem, gut gemischten Kornmehl, in welchem früher der Stickstoffgehalt bestimmt wurde, (für jeden Tag ein Laibel) unter entsprechenden Vorsichtsmassregeln gebacken. Das Gewicht eines Laibchens betrug, je nachdem dasselbe ausgebacken war, 200—230 Grm.

4. Reis. Eine gute Reissorte wurde in grösserer Menge gekauft, gewaschen, getrocknet, gut gemischt und analysirt. Die abgewogene tägliche Reismenge (100 Grm.) wurde mit Wasser gekocht und dann mit der feingehackten Wurst gemischt, als eine Art Risotto verspeist.

5. Butter. Frische Butter wurde gewaschen, gesalzen, analysirt und in der Kälte aufbewahrt. Tägliche Buttermenge betrug 125 Grm.

6. Bier. Pilsnerbier von derselben Füllung wurde in verkorkten Flaschen im Keller aufbewahrt und von demselben täglich 1420 Ccm. genommen.

7. Kochsalz.

8. Wasser.

Der Stickstoffgehalt der Nahrung, welcher nach der volumetrischen Methode bestimmt wurde, betrug:

1. Wurst.....	(200 Grm.)	7·25 Grm.	Stickstoff.
2. Käse.....	(100 „)	4·68 „	„
3. Brod.....	(200—230 Grm.)	2·86 „	„
4. Reis	(100 Grm.)	0·98 „	„
5. Butter.....	(125 „)	0·13 „	„
6. Bier	(1420 „)	0·98 „	„
7. Salz	(2·5 „)	— „	„
8. Wasser....	(600 Ccm.)	— „	„
		Zusammen = 16·88 Grm.	Stickstoff.

Die Lebensweise des Versuchsmannes, der ziemlich gut genährt und gesund ist, war möglichst gleichmässig. Die tägliche Nahrung wurde auf drei Mahlzeiten vertheilt und um 8 Uhr Früh, 12 Uhr Mittags und 6 Uhr Abends eingenommen.

Der Harn wurde von 8 Uhr Früh des einen bis 8 Uhr Früh des nächsten Tages zusammen gesammelt.

Die Faeces wurden nicht abgegrenzt, da die Abgrenzung besonders beim Menschen kaum zu erreichen ist, es wurden aber die Faeces von dem einer Versuchsperiode folgenden Tage, als zu dieser Periode gehörig, angenommen.

In der gut gemischten, abgemessenen 24stündigen Harnmenge wurde täglich das specifische Gewicht, die Reaction, der

Gesammtstickstoff und die Harnsäure quantitativ bestimmt. Der Stickstoff wurde immer volumetrisch nach dem E. Ludwig'schen[1] Verfahren mit einer kleinen Modification, die der Eine von uns einführte, wobei der Harn nicht eingedampft zu werden braucht, [2] bestimmt.

Die Harnsäure wurde nach der ausgezeichneten Methode von E. Ludwig [3] bestimmt.

Die Bestimmung des Stickstoffs in den Faeces wurde auch nach der volumetrischen Methode vorgenommen. Die Faeces von 2—3 Tagen wurden gewogen in einer Schale sorgfältig gemischt und 1—1·5 Grm. von denselben zur Analyse herausgenommen. (Das Trocknen der Faeces ist nicht zu empfehlen, weil man dabei, wie es scheint, bedeutende Verluste an Ammoniak erleidet.)

Die abgewogenen feuchten Faeces wurden mit einer grossen Menge von pulverigem Kupferoxyd verrieben, so dass sich ein nur wenig feuchtes Pulver bildete, das in ein Verbrennungsrohr, wie es bei der Stickstoffbestimmung im Harne verwendet wird, direct eingefüllt, und wie gewöhnlich verbrannt wurde. Die bei einer ganzen Versuchsperiode erhaltenen Stickstoffmengen in den Faeces wurden addirt, und durch die Anzahl der Versuchstage dividirt. Auf diese Weise wurde der Stickstoffgehalt der Faeces für alle Tage derselben Periode gleich angenommen, obgleich das nicht ganz richtig war. Da aber die Abgrenzung nicht durchführbar ist, so musste man sich mit diesen Zahlen begnügen.

Dem Beginne des Versuches ging noch eine Vorbereitungsperiode voraus, in welcher der Versuchsmann sich mit der oben beschriebenen Nahrung durch 12 Tage nährte und eine vollkommen gleichmässige Lebensweise, wie während des Versuches führte.

Dann wurde mit der Analyse des Harnes und der Faeces begonnen. Die erhaltenen Zahlen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

---

[1] Wiener med. Jahrbücher 1880, 4.

[2] Horbaczewski, Eine Notiz über die Gesammtstickstoffbestimmung im Harne etc. (Wiener med. Jahrb. 1886.)

[3] Wiener med. Jahrb. 1885.

Versuchs-Tage	Körpergewicht in Klgrm.	Harn				Faeces		Gesammtstickstoff Grm.	Harnsäure in 24 St., Grm.	Ausser der normalen Nahrung eingenommen	Versuchs-Periode
		Menge in 24 St. C. C.	Reaction	Spec. Gew.	Stickstoff, Grm.	Menge in 24 St., Grm.	Stickstoff, Grm.				
1.	61·00	1760	sauer	1·022	14·96	90	1·72	16·68	0·663		
2.	—	1640	„	1·023	13·90	„	„	15·62	0·672		
3.	—	1600	„	1·024	14·41	„	„	16·13	—		
4.	60·70	2112	„	1·019	14·00	„	„	15·72	0·658		
5.	61·65	1155	„	1·031	14·50	„	„	16·22	0·657		
6.	—	1820	„	1·020	14·54	„	„	16·26	0·675		
7.	61·70	1700	„	1·023	15·19	„	„	16·91	0·678		
8.	61·50	2140	„	1·019	14·33	„	„	16·05	0·669		
9.	61·90	1830	„	1·020	14·00	„	„	15·72	0·663		
10.	61·45	1900	„	1·022	14·44	„	„	16·16	0·676		
11.	—	2040	„	1·019	13·17	„	„	14·89	0·671		
12.	61·85	1600	„	1·023	13·07	„	„	14·79	0·622		
13.	—	1900	„	1·021	13·50	„	„	15·22	0·701		
14.	—	1630	„	1·023	14·60	„	„	16·32	0·691		
15	62·20	1260	„	1·029	14·18	„	„	15·90	0·698		
16.	62·00	1950	„	1·020	15·42	„	„	17·14	0·667		
17.	62·00	1710	„	1·022	15·18	„	„	16·90	0·681		I. Normalperiode
18.	62·20	1670	sauer	1·022	14·65	101·9	2·06	16·71	0·677	30 Grm. Glyc.	
19.	62·20	1620	„	1·022	14·38	„	„	16·44	0·700	„ „ „	
20.	62·10	1710	„	1·021	13·30	„	„	15·36	0·729	„ „ „	
21.	62·30	1650	„	1·024	13·11	„	„	15·17	0·868	60 „ „	
22.	62·60	1470	„	1·026	14·92	„	„	16·98	0·831	„ „ „	
23.	—	1740	„	1·022	14·53	„	„	16·59	0·827	100 „ „	
24.	62·50	2100	„	1·026	15·32	„	„	17·38	1·149	200 „ „	I. Glycerinperiode
25.	—	1550	sauer	1·024	13·47	73·2	1·61	15·98	0·659		
26.	62·80	1390	„	1·025	13·69	„	„	15·30	0·723		
27.	—	1750	„	1·021	13·52	„	„	15·13	0·659		
28.	—	1190	„	1·028	13·64	„	„	15·25	0·694		
29.	63·20	1540	„	1·025	14·07	„	„	15·68	0·742		
30.	63·10	1590	„	1·022	13·91	„	„	15·52	0·747		
31.	63·00	1270	„	1·027	14·88	„	„	16·49	0·704		
32.	—	1760	„	1·019	14·57	„	„	16·18	0·686		
33.	63·40	1180	„	1·029	14·66	„	„	16·27	0·719		
34.	63·00	1500	„	1·023	14·65	„	„	16·26	0·757		
35.	—	1240	„	1·024	14·11	„	„	15·72	0·672		II. Normalperiode
36.	—	1660	sauer	1·022	14·01	84·6	1·74	15·75	0·700	100 Grm. Rohrz.	
37.	63·50	1160	„	1·028	12·45	„	„	14·19	0·653	200 „ „	
38.	63·90	1180	„	1·028	13·00	„	„	14·74	0·686	220 „ „	
39.	64·00	1670	„	1·021	13·01	„	„	14·75	0·651	250 „ „	
40.	—	1770	neutral	1·017	11·80	„	„	13·54	0·589	350 „ „	Zuckerperiode

Versuchs-Tage	Körpergewicht in Klgrm.	Harn				Faeces		Gesammtstickstoff Grm.	Harnsäure in 24 St., Grm.	Ausser der normalen Nahrung eingenommen	Versuchs-Periode
		Menge in 24 St. C. C.	Reaction	Spec. Gew.	Stickstoff, Grm.	Menge in 24 St., Grm.	Stickstoff, Grm.				
41.	64·00	1160	neutral	1·027	12·84	74	1·42	14·26	0·661		III. Normalperiode
42.	—	1250	sauer	1·023	13·70	„	„	15·12	0·653		
43.	63·40	1930	„	1·017	13·75	„	„	15·17	0·741		
44.	64·00	1270	„	1·024	16·14	„	„	17·56	0·712		
45.	—	1320	„	1·024	16·17	„	„	17·59	0·768		
46.	63·50	1680	„	1·023	18·01	„	„	19·43	0·741		
47.	63·30	1760	„	1·021	18·15	„	„	19·57	0·778		
48.	63·25	1540	„	1·021	16·04	„	„	17·46	0·716		
49.	63·20	1430	„	1·023	14·38	„	„	15·80	0·658		
50.	—	1500	„	1·022	13·05	„	„	14·47	0·620		
51.	63·70	1520	„	1·022	14·35	„	„	15·77	0·676		
52.	63·20	1870	„	1·019	14·90	„	„	16·32	0·701		
53.	—	1310	„	1·025	15·19	„	„	16·61	0·687		
54.	63·65	1150	„	1·028	15·25	„	„	16·67	0·734		
55.	63·65	1230	„	1·028	15·59	71·2	1·31	16·90	0·719	100 Grm. Butter	Fettperiode.
56.	63·60	1430	„	1·023	14·52	„	„	15·83	0·631	„ „ „	
57.	64·10	1560	„	1·021	13·46	„	„	14·77	0·628	„ „ „	
58.	—	1240	„	1·028	14·21	„	„	15·22	0·679	„ „ „	
59.	64·20	1410	„	1·021	11·73	„	„	13·04	0·608	100 Grm. Butter und 100 Grm. Speck	
60.	64·50	1110	„	1·025	12·17	„	„	13·48	0·611	„ „ „	
61.	64·50	1650	„	1·020	11·74	79	1·58	13·32	0·681		IV. Normalperiode
62.	64·30	1650	„	1·021	13·22	„	„	14·80	0·647		
63.	64·30	1500	„	1·021	15·19	„	„	16·77	0·600		
64.	64·10	1550	„	1·022	15·35	„	„	16·93	0·688		
65.	64·20	1540	„	1·020	13·17	„	„	14·75	0·679		
66.	64·50	1200	„	1·024	14·30	„	„	15·88	0·628		
67.	64·30	1520	„	1·020	14·69	„	„	16·27	0·685		
68.	64·70	1700	„	1·018	13·40	„	„	14·98	0·682		
69.	64·40	2150	„	1·020	14·49	—	—	—	0·951	200 Grm. Glyc.	II. Glycerinperiode.
70.	—	2350	„	1·020	17·40	—	—	—	1·128	„ „ „	

Während der ersten Normalperiode, die 17 Tage dauerte (Versuchstage 1—17), wurden aus dem Harne und den Faeces täglich durchschnittlich 16·03 Grm. Stickstoff erhalten, wovon 14·31 Grm. auf Harn und 1·72 Grm. auf die Faeces entfallen. Die

Schwankungen in der Stickstoffausscheidung sind nicht sehr gross. Am wenigsten Stickstoff wurde am 12. Versuchstage (13·07 Grm.), am meisten am 16. Versuchstage (15·42 Grm.) ausgeschieden. An den übrigen Tagen nähern sich die erhaltenen Zahlen mehr der Mittelzahl.

Die tägliche, während dieser Normalperiode ausgeschiedene Harnsäuremenge betrug durchschnittlich 0·671 Grm. Die täglichen Schwankungen sind geringfügig (0·622—0·701 Grm.)

Vergleicht man die mit der Nahrung eingenommene Stickstoffmenge von 16·88 Grm. mit der im Harne und den Faeces gefundenen von 16·03 Grm., so ergibt sich ein Deficit von 0·85 Grm. Stickstoff per Tag. Der Versuchsmann befand sich demnach nicht ganz im Stickstoffgleichgewichte, was durch die Qualität der Nahrung, die ziemlich viel Fette und Kohlenhydrate enthielt, erklärt wird. Dass der Versuchsmann bei Einnahme einer solchen Nahrung etwas Eiweiss zum Ansatze bringen wird, wurde von vorneher erwartet. Diese Nahrung wurde aber trotzdem beibehalten, weil sie dem Versuchsmanne sehr zuträglich war. Das geringe Aufspeichern der Nahrungsstoffe während dieser Normalperiode erhellt auch aus dem Verhalten des Körpergewichtes des Versuchsmannes. Dasselbe betrug am ersten Versuchstage 61·0 Klg., am 17. Versuchstage nach einigen Schwankungen, die hauptsächlich durch die Menge des ausgeschiedenen Harnwassers bedingt waren, 62·0 Klg. Es hat demnach der Versuchsmann täglich im Durchschnitt um 58·8 Grm. zugenommen.

Trotzdem aber der Versuchsmann sich nicht im vollständigen Stickstoffgleichgewichte befand, können die Versuche doch eine eben solche Giltigkeit beanspruchen, als wenn er im Stickstoffgleichgewicht gewesen wäre. Der weitere Verlauf des Versuches spricht dafür, denn die bekannten Veränderungen in der Stickstoffausscheidung durch Einwirkung der später eingenommenen Stoffe, treten gerade so scharf hervor, wie bei einem Thiere, das sich im vollkommenen Stickstoffgleichgewicht befindet.

Nach 17 Normaltagen begann der Versuchsmann mit der Einnahme von Glycerin. An den drei ersten Tagen wurden je 30 Grm., an den zwei folgenden Tagen je 60 Grm., am sechsten Tage 100 Grm. und am siebenten Tage 200 Grm. Glycerin, das immer mit etwas Wasser verdünnt wurde, eingenommen.

Das Verhalten der Stickstoffausscheidung während dieser Glycerinperiode zeigt, dass unter dem Einflusse des Glycerins eine etwas grössere Stickstoffmenge ausgeschieden wurde, als in der Normalperiode. Die tägliche Faecesmenge ist grösser, als normal. In der Normalperiode betrug dieselbe 90 Grm., in der Glycerinperiode 101·9 Grm. Der Stickstoffgehalt der Faeces ist dessgleichen höher. In der Normalperiode betrug derselbe 1·72 Grm., in der Glycerinperiode 2·02 Grm. Die Thatsache, dass unter dem Einflusse des Glycerins die Faecesmenge und dem entsprechend auch die Stickstoffmenge in denselben steigt, wurde schon von anderen Autoren beobachtet. [1]

Die Stickstoffausscheidung durch den Harn ist durchschnittlich nur sehr wenig grösser geworden, wie in der Normalperiode. Es wurden nämlich im Durchschnitt täglich 14·35 Grm. Stickstoff ausgeschieden, trotzdem die Faeces mehr Stickstoff, als in der Normalperiode enthielten.

Die Menge des täglich ausgeschiedenen Gesammtstickstoffs betrug demnach durchschnittlich 16·37 Grm., also täglich um 0·34 Grm. mehr als in der Normalperiode.

An zwei anderen Glycerin-Tagen (Versuchstage: 69 und 70), an welchen je 200 Grm. Glycerin, also grössere Dosen genommen wurden, tritt diese Glycerinwirkung noch deutlicher zum Vorschein. Namentlich am 70. Versuchstage wurden nur durch den Harn 17·40 Grm. Stickstoff ausgeschieden.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass das Glycerin auch beim Menschen ähnlich wie bei Hunden eine Mehrausscheidung des Stickstoffs, bedingt durch eine Mehrzersetzung der stickstoffhaltigen Körperbestandtheile, bewirkt.

Diese Glycerinwirkung auf den Fleischumsatz wurde bei Hunden durch Versuche von Munk,[2] Tscherwinsky[3] und Lewin[4] constatirt, welche Autoren auch beim Menschen die-

---

[1] Munk, „Ob Glycerin ein Nahrungsstoff ist?“ (Verhandl. d. physiol. Gesellschaft Berlin 1878.)

[2] Verhandl. d. physiol. Ges. Berlin 1878.

[3] Zeitschr. f. Biolog. 15 Bd.

[4] Ebendaselbst. 15 Bd.

selbe Wirkung als selbstverständlich erwarteten. Catillon [1] gab aber schon früher an, dass beim Menschen eine geringere Menge von Stickstoff unter dem Einfluss des Glycerins ausgeschieden wird.

Der vorliegende Versuch widerlegt diese Behauptung direct, während die Unzulänglichkeit derselben schon aus den Versuchen an Hunden hervorging.

Was die Harnsäureausscheidung unter dem Einflusse des Glycerins anbelangt, so ergaben die erhaltenen Resultate, dass die täglich ausgeschiedene Harnsäuremenge bedeutend vermehrt ist — ja dieselbe ist am 7. Glycerintage fast doppelt so gross als normal (1·149 Grm.). Auch in der zweiten Glycerinperiode (Versuchstage: 69 und 70) erreicht die Harnsäuremenge am zweiten Tage dieselbe Höhe (1·128 Grm.)

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Mehrausscheidung der Harnsäure im vorliegenden Falle durch eine Mehrbildung derselben im Körper bedingt ist, ferner dass diese Mehrbildung nicht als einfacher Ausdruck einer vermehrten Fleischzersetzung im Körper zu betrachten ist. Die tägliche durch den Harn ausgeschiedene Stickstoffmenge ist in der ersten Glycerinperiode fast normal — es sollte demnach eine dieser Stickstoffmenge entsprechende, fast normale Harnsäuremenge ausgeschieden werden. Die Harnsäure ist aber bedeutend vermehrt. Auch am 70. Versuchstage ist die grosse Harnsäuremenge nicht der Mehrausscheidung des Stickstoffs entsprechend. Im Harn wurden 17·40 Grm. Stickstoff ausgeschieden und gleichzeitig 1·128 Grm. Harnsäure. Vergleicht man damit den 47. Versuchstag an dem 18·15 Grm. Stickstoff durch den Harn zur Ausscheidung gelangten, so ist die an diesem Tage ausgeschiedene, der grösseren Stickstoffmenge entsprechende Harnsäuremenge (0·778 Grm.) verhältnissmässig nur wenig grösser, als die normal ausgeschiedene Menge.

Es ist daher klar, dass das Glycerin einen eigenthümlichen Einfluss auf die Harnsäurebildung im Körper besitzt, indem es die Menge der gebildeten Harnsäure vermehrt.

Eine zufriedenstellende, vollkommen sichere Erklärung dieser Thatsache ist vorläufig auf Grund dieses Versuchsmaterials

---

[1] Arch. de physiol. 2. Serie. 4.

nicht möglich. Es scheinen zwei Möglichkeiten wahrscheinlich zu sein: 1. Entweder betheiligt sich das Glycerin direct an der Harnsäurebildung im Körper, indem es selbst Bestandtheile, aus welchen sich Harnsäure bildet, liefert, oder 2. es verändert vielleicht den Stoffwechsel in dieser Weise, dass gewisse Körper, aus denen sich Harnsäure bildet, aus Eiweisskörpern in reichlicherer Menge abgespalten werden. Die weitere Discussion dieser Frage ist übrigens vorläufig unmöglich.

Der Glycerinperiode folgte im Versuche wieder eine Normalperiode (II), die 11 Tage dauerte. (Versuchstage (25—36). An den ersten vier Tagen dieser Periode wurde weniger Gesammtstickstoff, als normal ausgeschieden. Der Grund dieser Erscheinung liegt offenbar darin, dass der Körper den in der Glycerinperiode verlorenen Stickstoff wieder zum Ersatze brachte. Dann folgten sieben Tage, an welchen die normale Ausscheidung sich wieder einstellte, so dass schliesslich zu Ende dieser Periode der Körper denselben Eiweissbestand hatte, wie vor der Einnahme von Glycerin. Während der Glycerin — und der darauf folgenden II. Normal-Periode (also in 18 Tagen) wurden nämlich im Harn und den Faeces im Ganzen 288·41 Grm. Stickstoff ausgeschieden, während in 18 Normaltagen 288·54 Grm. zur Ausscheidung gelangen sollten.

Das Verhalten des Körpergewichtes des Versuchsmannes während der Glycerin — und der II. Normal-Periode stimmt auch mit diesen Verhältnissen überein. Der Versuchsmann nahm während der I. Normalperiode täglich um 58·8 Grm. zu. Da derselbe am Ende der Glycerin — und der II. Normal-Periode weder etwas verloren, noch etwas angesetzt hat, so sollte das Körpergewicht desselben nur in diesem Masse, wie in der I. Normalperiode während dieser 18 Tage zugenommen haben, also um 18. 58·8 Grm. = 1058·4 Grm. Dasselbe betrug am letzten Normaltage (Versuchstag: 34) 63 Klgrm., während es 63·058 Klgrm. betragen sollte.

Die Harnsäureausscheidung während dieser Normalperiode ist wesentlich anders, als in der ersten Normalperiode. Da die Menge des ausgeschiedenen Stickstoffs an den ersten vier Tagen subnormal, an den weiteren sieben Tagen dagegen normal ist, so sollte sich dem entsprechend auch die Harnsäureausscheidung

verhalten. Unterdessen wurden an den ersten vier Tagen durchschnittlich 0·684 Grm., während an den anderen sieben Tagen durchschnittlich 0·718 Grm. Harnsäure, also wesentlich mehr als normal ausgeschieden. Es handelt sich hier offenbar um eine Nachwirkung des Glycerins. Die vermehrte Harnsäureausscheidung unter dem Einflusse des Glycerins hört nicht sofort nach dem Aussetzen desselben auf, sondern dieselbe dauert noch längere Zeit. Vielleicht wird nur die schon früher gebildete Harnsäure nachträglich ausgeschieden.

Es war nun interessant zu constatiren, was für einen Einfluss die Kohlenhydrate auf die Harnsäurebildung im Körper haben. Man konnte erwarten, dass dieselben entweder wie Glycerin wirken werden, oder dass unter dem Einflusse der sogenannten „eiweisssparenden" Wirkung der Kohlenhydrate auch die Harnsäure in geringerer Menge gebildet und ausgeschieden werden wird; oder endlich, dass sich beide Wirkungen combiniren werden. Von diesen drei Möglichkeiten ist die zweite eingetroffen, wie die erhaltenen Versuchsresultate lehren.

Das Kohlenhydrat, welches der Versuchsmann eingenommen hat, war Rohrzucker, welcher im lufttrockenen Zustande abgewogen und in wenig Wasser gelöst, genommen wurde. Die Zuckerperiode dauerte fünf Tage, (Versuchstage 36—40) und zwar wurden am ersten Zuckertage 100 Grm., am zweiten 200 Grm., am dritten 220 Grm., am vierten 250 Grm. und am fünften 350 Grm. Rohrzucker eingenommen.

Die Stickstoffausscheidung während der Zuckerperiode erfuhr eine deutliche Verminderung. Durchschnittlich gelangten in 24 Stunden 14·59 Grm. Stickstoff, gegenüber 16·03 Grm. Stickstoff in der Normalperiode zur Ausscheidung. Es wurde daher durch Zucker die „Fleischzersetzung" vermindert, oder Eiweiss erspart. Diese Eiweissersparniss betrug im Durchschnitt 8·8%. Das Körpergewicht stieg während der fünf Zuckertage von 63 Klgrm. auf 64 Klgrm., also täglich um 200 Grm., gegenüber der Normalperiode, in welcher die tägliche Zunahme nur 58·8 Grm. betrug.

Die Harnsäureausscheidung gestaltete sich ganz analog der Stickstoffausscheidung. Es wurden täglich nur 0·655 Grm. Harnsäure im Durchschnitt ausgeschieden, oder um 8·8% weniger als

in der Normalperiode (II). Daraus ist ersichtlich, dass Rohrzucker keinen directen Einfluss auf die Harnsäurebildung und Ausscheidung besitzt, sondern dass in demselben Masse wie die Stickstoffausscheidung auch die Harnsäureausscheidung sinkt.

Der Zuckerperiode folgte eine 14tägige Normalperiode (III). (Versuchstage: 41—54.) In derselben wurde wieder mehr Gesammtstickstoff, ja sogar mehr, als in der I. und II. Normalperiode ausgeschieden, und zwar durchschnittlich 16·55 Grm. per Tag. Die während der ganzen Zuckerperiode und der nachfolgenden Normalperiode (III) (das ist in 19 Tagen) ausgeschiedene Menge von Gesammtstickstoff beträgt 304·77 Grm. Unter normalen Umständen (ohne Zuckergenuss) würden aber in 19 Tagen 305·52 Grm. Stickstoff zur Ausscheidung gelangen. Es resultirt demnach ein Deficit von nur 0·75 Grm. Stickstoff, welche Menge in diesen 19 Tagen im Körper durch die Zuckerwirkung als „Fleisch" angesetzt werden konnte. Dieses Deficit erklärt sich aber besser durch Versuchsfehler. Der Körper hat offenbar den ganzen Stickstoff, der durch die „eiweisssparende" Zuckerwirkung im Körper zurückgehalten wurde, wieder ausgeschieden, so dass von demselben nichts übrig blieb.

Die Harnsäureausscheidung in der Normalperiode (III) hielt gleichen Schritt mit der Stickstoffausscheidung. In dem Masse, als mehr Stickstoff erschien, erschien auch mehr Harnsäure im Harne, (im Durchschnitt täglich 0·705 Grm.) Berechnet man die ganze Harnsäuremenge, die während der Zucker- und der III. Normalperiode ausgeschieden wurde, so bekommt man als tägliche Durchschnittszahl 0·692 Grm.

Diese Zahl ist etwas grösser, als die Durchschnittszahl der I. Normalperiode (0·671 Grm.) aber kleiner als die Durchschnittszahl der II. Normalperiode (0·705 Grm.) ist aber gleich der Durchschnittszahl beider Perioden (0·690 Grm.) Es handelt sich offenbar hier um den allmäligen Ausgleich der durch die Glycerinwirkung bewirkten Harnsäurevermehrung.

Das Endresultat ist demnach, dass die durch die Zuckerwirkung in geringerer Menge ausgeschiedene Harnsäure, jetzt während der III. Normalperiode wieder vollständig zur Ausscheidung gelangte. Es erhellt daraus, dass der Zucker zwar die Harnsäurebildung im Körper vermindert, dass aber diese Wir-

kung nur zeitweilig ist und nur so lange dauert, so lange Zucker genommen wird.

Auch das Körpergewicht in der III. Normalperiode zeigt ein mit der Stickstoffausscheidung paralleles Verhalten. Dasselbe ist nicht grösser geworden, sondern auf das frühere Maass (wie zu Anfang der Zuckerperiode) zurückgesunken (wenn man von der geringen durch die normale Nahrung bedingten Zunahme absieht).

Nun wurde untersucht, welchen Einfluss die Neutralfette auf die Harnsäurebildung im Körper ausüben. Es war denkbar, dass das Glycerin, welches etwa 10% der Fette ausmacht, die früher constatirte Wirkung, nämlich Vermehrung der Harnsäure zeigen wird. Der Versuch lehrte, dass das nicht der Fall ist, sondern dass das an Fettsäuren gebundene Glycerin keine Vermehrung der Harnsäure zu bewirken im Stande ist. Unter dem Einfluss der Fettsäuren des Fettes aber wird die Harnsäure bildung wesentlich vermindert.

Die Fettperiode dauerte sechs Tage (Versuchtstage: 55—60). An den ersten vier Tagen wurden vom Versuchsmann je 100 Grm. Butter, am fünften und sechsten Tage je 100 Grm. Butter und je 100 Grm. Speck eingenommen.

Die Stickstoffausscheidung in dieser Periode zeigt, entsprechend der Wirkung der Fette, eine merkliche Verminderung. Es wurde im Durchschnitt täglich 14·92 Grm. Gesammtstickstoff im Harn und den Faeces ausgeschieden, das ist im Vergleich zur Normalperiode eine Verminderung um 6·9%.

Ganz ähnlich verhält sich auch die Harnsäureausscheidung. Es wurden täglich durchschnittlich 0·649 Grm. Harnsäure ausgeschieden, was eine Verminderung von 6·3% bedeutet. Es übt demnach das Fett eine ganz ähnliche Wirkung auf die Harnsäurebildung aus, wie die Kohlenhydrate. In dem Masse, als die Menge des ausgeschiedenen Stickstoffs sinkt, sinkt auch die Menge der ausgeschiedenen Harnsäure. Das im Fett enthaltene Glycerin kommt gar nicht zur Wirkung.

Die der Fettperiode folgende Normalperiode (IV) (Versuchstage: 61—68) zeigt in den ersten zwei Tagen noch eine merkliche Verminderung des ausgeschiedenen Gesammtstickstoffs (offenbar noch durch die Fettwirkung bedingt). In den nachfolgenden

sechs Tagen nähert sich die Menge des ausgeschiedenen Gesammtstickstoffs der normalen Menge, bleibt aber immerhin noch etwas kleiner, (im Durchschnitt täglich 15·77 Grm. Stickstoff) als in der Norm. Der Grund dieser Erscheinung liegt offenbar darin, dass der Körper in der vorhergehenden Periode viel Fett angesetzt hat.

Auch die Harnsäureausscheidung in der IV. Normalperiode ist (entsprechend der Stickstoffausscheidung) etwas niedriger wie normal (im Durchschnitt täglich 0·661 Grm. per Tag).

Das Verhalten des Körpergewichtes in der Fett- und der IV. Normalperiode ist den besprochenen Verhältnissen entsprechend. In der Fettperiode zeigt das Körpergewicht eine bedeutende Zunahme (von 63·65 Klg. auf 64·50 Klg.) oder 142 Grm. per Tag. In der IV. Normalperiode stieg das Körpergewicht auch, aber nur sehr unbedeutend, von 64·50 Klg. auf 64·70 Klg. oder um 25 Grm. täglich.

Die letzte Versuchsperiode (II. Glycerinperiode, Versuchstage: 69 und 70), ist schon oben bei der I. Glycerinperiode besprochen. Hier wurde der Versuch vorläufig abgebrochen, weil der Versuchsmann durch die höchst einförmige Lebensweise schon ermüdet war.

Es sei hier noch Einiges über die Eigenschaften des Harnes in den verschiedenen oben besprochenen Versuchsperioden erwähnt.

Die Reaction des Harnes war mit Ausnahme des 40. und 41. Versuchstages immer sauer. An diesen zwei Tagen war dieselbe neutral, was jedenfalls mit der Einnahme der grossen Menge von Rohrzucker zusammenhängt. An den Tagen, an welchen grosse Glyceringaben eingenommen wurden, (Versuchstage: 23, 24, 69 und 70), war die Reaction stark sauer.

Mit Ausnahme der Versuchstage 24, 69 und 70, an welchen grosse Gaben von Glycerin eingenommen wurden, war der Harn vollständig klar. An den erwähnten Tagen setzte derselbe sofort nach der Entleerung aus der Blase ein reichliches Sediment von Harnsäurekrystallen ab.

Nach grösseren Gaben von Glycerin erschien dasselbe reichlich im Harne und konnte darin durch das Lösungsvermögen für Kupferoxydhydrat nachgewiesen werden. Am 24. und 70. Versuchstage zeigte der Harn ausserdem schwache, reducirende

Eigenschaften. Dass ein reducirender Körper sich im Harne von Hunden findet, denen grössere Glyceringaben verfüttert wurden, wurde schon von anderen Autoren beobachtet (Ustimowitsch,[1] Plosz).[2]

Nach grossen Gaben von Rohrzucker (Versuchstage 38—43) erschien im Harne des Versuchsmannes auch dieser Körper. Der Harn löste Kupferoxydhydrat auf, reducirte alkalische Kupferlösung nicht, zeigte aber dieses letztere Verhalten, nachdem er früher mit Säure gekocht worden war. Am letzten Zuckertage und dem nächstfolgenden Tage (Versuchstage 40—41) zeigte schon der native Harn schwache, reducirende Eigenschaften. Der reducirende Körper wurde nicht näher untersucht.

Die Ergebnisse der beschriebenen Versuche lassen sich in Kürze, wie folgt, zusammenfassen:

1. Das mit der Nahrung eingenommene Glycerin übt einen eigenthümlichen Einfluss auf die Harnsäurebildung im Organismus des Menschen aus, durch den die Menge der gebildeten Harnsäure vergrössert wird. Diese Glycerinwirkung kommt nur dann zu Stande, wenn freies Glycerin eingenommen wird. Ist das Glycerin in Verbindung mit Fettsäuren als Neutralfett eingenommen worden, so erscheint diese Glycerinwirkung nicht.

2. Der Rohrzucker (wahrscheinlich auch andere Kohlenhydrate) übt keinen directen Einfluss auf die Entstehung der Harnsäure im Körper aus, bedingt aber eine merkliche Verminderung der gebildeten Harnsäuremenge, die von der „eiweisssparenden" Wirkung der Kohlenhydrate abhängt und derselben proportional ist. Diese Harnsäureverminderung ist nur zeitweilig und nur so lange dauernd, so lange Rohrzucker eingenommen wird. Mit dem Aussetzen des Rohrzuckers tritt nicht sofort die normale Harnsäurebildung wieder ein, sondern es wird zunächst die ganze Harnsäuremenge, die in Folge der Zuckerwirkung zur Ausscheidung nicht gelangte, vollständig ausgeschieden und dann erst beginnt die normale Harnsäureausscheidung wieder.

3. Die Neutralfette üben eine ähnliche Wirkung auf die Harnsäurebildung im Organismus des Menschen aus, wie die Kohlenhydrate, bringen aber einen wesentlich anderen Schluss-

[1] Pflüger's Archiv, Bd. XIII.
[2] Pflüger's Archiv, Bd. XVI.

effect hervor als diese. Es wird zwar auch durch das Fett nur die der „eiweisssparenden" Wirkung der Fette proportionale Harnsäuremenge weniger ausgeschieden, aber nach dem Aussetzen des Fettes erscheint sofort die normale Harnsäureausscheidung, während die infolge der Fettwirkung weniger ausgeschiedene Harnsäure gar nicht zur Ausscheidung gelangt.

Endlich 4. Das Glycerin vergrössert beim Menschen den Eiweissumsatz, ähnlich wie bei Hunden.

Es sei bei dieser Gelegenheit noch darauf hingewiesen, dass die Resultate der oben beschriebenen Versuche über die Harnsäurebildung im Körper des Menschen einen wichtigen Fingerzeig bilden, wie das diätetische Verhalten derjenigen Kranken, die viel Harnsäure ausscheiden und infolge dessen den Folgekrankheiten unterliegen, rationell zu regeln ist. Die Nahrung dieser Kranken muss demnach nur eine zur Erhaltung des Eiweissbestandes des Körpers eben hinreichende Eiweiss-, respective Fleischmenge enthalten und eine reichliche Menge von Fett und von Kohlenhydraten. Durch Zusatz dieser letzteren Körper kann die Harnsäurebildung auf ein sehr geringes Mass reducirt werden, da das Fleischquantum in der Nahrung nur gering sein muss und infolge dessen auch nur wenig Fleisch im Körper zur Zersetzung gelangen, und daher nur wenig Materiale zur Harnsäurebildung disponibel werden wird.

Austrium, ein neues metallisches Element.[1]

Von **Eduard Linnemann.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität zu Prag.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Mai 1886.)

Im Laufe einer seit mehreren Jahren gemeinschaftlich mit Herrn Wenzel vorgenommenen Untersuchung über die qualitative Zusammensetzung des Orthits von Arendal und die Abscheidung der in diesem merkwürdigen Minerale vorkommenden seltenen Erden hatte ich Gelegenheit, die Gegenwart eines neuen Metalles, welches ich mit dem Namen „Austrium" bezeichne, festzustellen.

Der mit Salzsäure aufgeschlossene Orthit, welcher in saurer Lösung mittelst Oxalsäure circa 8%, beim successiven Ab-

[1] Das Manuscript ist an die kaiserliche Akademie mit folgender Zuschrift am 3. Mai 1886 eingelangt:

„Hohe kais. Akademie der Wissenschaften!

Bei der notariellen Aufnahme der Verlassenschaft des am 24. April l. J. verstorbenen Prof. Dr. E. Linnemann wurde das beifolgende Manuscript mit dem Titel: „Austrium, ein neues metallisches Element" vorgefunden.

Über die hierauf bezüglichen Arbeiten habe ich wiederholt mit meinem verstorbenen Collegen gesprochen und ich weiss, dass noch mancherlei Ergänzungen projectirt waren, so eine genauere Bestimmung der Wellenlängen des Linienspectrums und die Verarbeitung einer grossen Menge Orthit's, wofür bereits alles vorbereitet war. Die Abhandlung selbst hat der Verstorbene vom Krankenbette aus dictirt; sie fand sich in einem Couvert, das die Aufschrift trug: „Hohe kais. Akademie der Wissenschaften".

Bei der Wichtigkeit, welche mein College selbst seiner Untersuchung beimass, kann es mit Rücksicht auf die obgenannten Umstände keinem Zweifel unterliegen, dass derselbe die Veröffentlichung seiner Arbeit, wenn auch in unvollständiger Form, in den Schriften der kais. Akademie im Falle seines Ablebens gewünscht hat, obgleich eine mündliche Äusserung hierüber nicht gemacht wurde, und ich beehre mich daher das vorgefundene Manuscript einer hohen kais. Akademie zu übersenden.

In hochachtungsvoller Ergebenheit

Prof. Dr. F. Lippich".

stumpfen der von der Hauptmenge des Eisens durch Entfernen desselben als Ferrooxalat befreiten sauren Lösung mit Ammon und schliesslichem Behandeln mit oxalsaurem Ammon, circa noch 16% seltene Erden liefert, gibt beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, der im Wesentlichen aus Pb, Cu, Sn und Ars besteht.

Das möglichst neutralisirte oder mit Natriumacetat versetzte Filtrat, neuerdings mit Schwefelwasserstoff behandelt, oder auch durch Schwefelammon gefällt, bis zur Zerstörung des Schwefelammon stehen gelassen und den Niederschlag immer in neutraler essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, ergibt jedoch Niederschläge, die zunächst Cu, Pb, Zn, Cd, Tl, Fe, Ca, Mg, Aus (Austrium) und etwas Thonerde enthalten, welche Metalle im Funkenspectrum der wässerrigen Chloridlösung nachgewiesen wurden.

Als diese Schwefelmetalle in heisser Salzsäure gelöst, eingedampft und mit verdünnter Salzsäure aufgenommen wurden, liessen sie eine wenn auch nur äussert geringe Menge spectralreines „Thalliumchlorid“ zurück.

Um das Austrium von den obigen Metallen zu trennen, versetzt man die Chloride mit einem Überschuss an Ätznatron, filtrirt ab, fällt in gelinder Wärme mit etwas Schwefelnatrium, filtrirt die Schwefelmetalle ab, worauf das Austrium in Lösung bleibt. Lässt man diese Lösung bis zur Umwandlung in Carbonat an der Luft stehen, so fällt ein Theil des Austrium gemeinschaftlich mit etwas Schwefel aus, ein Theil bleibt in der Lösung.

Eine Minimalmenge auf diese Art ausgeschiedenen Austriums wurde zufälligerweise spectralrein erhalten. Das Funkenspectrum der Chloridlösung ergab ausser der Natriumlinie (D = 100 meiner Scala) nur die zwei für das Austriumspectrum so charakteristischen Linien im violetten Theile des Spectrums, welche bei 183 und bei 196 meiner Scala liegen, und von welchen die bei 183 liegende Linie die Hauptlinie des Austriums ist.

Das in der kalischen Lösung zurückgebliebene Austrium wird nach schwachem Übersättigen mit Essigsäure, gänzlichem Verdampfen und Aufnehmen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff zur Fällung gebracht. Die Fällung ist jedoch unvollständig, so dass wiederholt nach Filtration des Schwefelwasserstoffnieder-

schlags eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff gefällt werden muss. Ausserdem enthält dieser Niederschlag stets neben Austrium Spuren von Cu, Pb und namentlich Zn, so dass die trennenden Operationen jedenfalls wiederholt werden müssten.

Ich habe das Verhalten des Austriums gegen Reagentien seither nur an Mischungen des neuen Elementes mit beträchtlichen Mengen anderer Grundstoffe kennen gelernt und unterlasse es desshalb vorderhand, Näheres darüber anzugeben.

Am schwierigsten scheint das Austrium von Zink zu trennen zu sein. Es gibt ebenso wenig wie dieses Element ein Flammenspectrum beim Einführen seiner Verbindungen in die Bunsenflamme, dagegen gibt es wie das Zink im Funken der Chloridlösung ein ausgezeichnetes Linienspectrum.

Dieses Austriumspectrum zeigt wie erwähnt zwei violette Linien, von welchen die Hauptlinie Aus_{α} weniger, die zweite Aus_{β} etwas mehr brechbar als die Kaliumlinie ist.

Ich war in der Lage die beiden Austriumlinien mittelst des kleinen Steinheil'schen Spectralapparates ziemlich genau messen und die Wellenlängen mittelst Curve bestimmen zu können. Darnach zeigt Aus_{α}, $\lambda = 4165$, Aus_{β}, $\lambda = 4030$, welche Bestimmungen auf die drei ersten Stellen genau sein dürften. Die Spectraltabellen der Metalle zeigen, dass diese Linien keinem der bis jetzt bekannten Elemente angehören.

So weist A. J. Ångström's Atlas des normalen Sonnenspectrums in der Partie um Aus_{α} ($\lambda = 4165$) nur Eisen und Titanlinien auf. Allein diese zwei Metalle müssen zur Erklärung der beobachteten Linien ausgeschlossen werden, zumal das Titan, welches allerdings im Orthit vorkommt, doch in ganz anderer Weise als das Austrium abgeschieden wurde und dessen Chlorid im Funkenspectrum diese Linien nicht zeigt.

Dagegen finden sich in Ångström's Atlas in der erwähnten Partie des Sonnenspectrums drei nicht identificirte Sonnenlinien vor, nämlich $\lambda = 4155 \cdot 6$, $\lambda = 4160 \cdot 8$ und $\lambda = 4164 \cdot 7$, von welchen man die letztere als mit Aus_{α} $\lambda = 4165$ coincidirend annehmen möchte.

Über Nitroazokörper und Bromsubstitutionsproducte des Azobenzols.

Von Prof. **J. V. Janovsky.**

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. April 1886.)

In den zwei letzten Arbeiten,[1] die ich gemeinschaftlich mit Herrn Leopold Erb ausführte, wurden die durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Azobenzol erhaltenen Nitroproducte beschrieben und gelangten wir nach vielen Versuchen zu dem Resultate, dass bei Einwirkung einer Salpetersäure vom V.G. 1·51 (96%) vorerst die schon von Gerhardt und Laurent entdeckten Nitroderivate entstehen, deren Stellung nach unseren Untersuchungen zu: Paranitroazobenzol und Diparadinitroazobenzol gefunden wurde. Ausserdem entsteht in grosser Menge bei der Nitrirung ein rothes öliges Product, welches ein Dimetadinitroazobenzol ist.

Da Petriew bei der Einwirkung von heisser rauchender Salpetersäure oder auch Schwefel- und Salpetersäure vorwiegend Azoxyderivate und nur in unbedeutender Menge ein bei 112° C. schmelzendes Trinitroazobenzol erhielt, da ferner die Stellungen der aus Azobenzol gebildeten Producte, schon wegen der mannigfachen Isomerien und sehr ähnlichen Eigenschaften, ungleich schwieriger analytisch festgestellt werden können, als wenn man von bekannten und in der Stellung bestimmten Producten auf synthetischem Wege ausgeht, so versuchten wir über die grosse Anzahl Isomerien der Nitroderivate in der Art Aufschluss zu erlangen, dass wir die zuerst von uns völlig rein dargestellten oben angeführten drei Nitrokörper als Ausgangsmateriale benützten.

In der oben citirten Abhandlung (erste und zweite Folge) beschrieben wir ferner zwei Trinitroazobenzole, die mit heisser

[1] Bericht der k. Akademie, XCI. 210, Jahrg. 1885. Bericht der Berliner Gesellschaft, XVIII. Heft 7, p. 1134.

und kalter Salpetersäure aus Diparadinitroazobenzol entstehen und die einander sehr ähnlich sind, aber durch die Schmelzpunkte als wesentlich von einander verschieden erkannt wurden; das schwer lösliche zeigt einen Schmelzpunkt von ca. 180° C. (da das Product zuerst weich wird, ist derselbe nicht genau zu bestimmen), das zweite einen Schmelzpunkt von 160° C. (uncorr.)[1] Beide lösen sich in Alkohol, Äther schwer, Aceton leicht. Das zweite Product ist in heissem Alkohol leichter löslich als das erste. Die alkoholischen Lösungen geben mit Natriumhydroxyd und wässerigem Schwefelammonium gekocht, die für die Nitroverbindungen des Azobenzols charakteristische, von uns angeführte Blaufärbung, eine Reaction, die äusserst empfindlich ist und besonders durch die Farbenänderung, welche nach dem Kochen eintritt, auch einen Schluss auf die Stellung der Nitrogruppen gestattet. Diese Blaufärbung rührt von der Bildung eines Productes her, welches die Gruppe N.OH enthält und einen sauren Charakter besitzt. Diese Körper, die wir als Nitro-Nitrolsäuren bezeichnet, entstehen als Zwischenproducte der Reduction von Nitroazobenzolen zu Amidoazobenzolen.

Da beide Nitroderivate aus Diparadinitroazobenzol entstehen und auch beim Abbau Paraphenylendiamin neben asymmetrischem Triamidobenzol geben, so müssen sie den Formeln

(4) $NO_2.C_6H_4N=NC_6H_3\begin{matrix}NO_2\ (3)\\ NO_2\ (4)\end{matrix}$

und

(4) $NO_2C_6H_4N=NC_6H_3\begin{matrix}NO_2\ (2)\\ NO_2\ (4)\end{matrix}$

entsprechen.

In derselben Abhandlung haben wir auch erwähnt, dass durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Paranitroazobenzol ($C_6H_5N=N.C_6H_4.NO_2$4) ein dem bei 160° C. schmelzenden Trinitroazobenzol ähnliches Product entsteht; die neuen eingehenden Untersuchungen ergaben jedoch, dass das

---

[1] Der Schmelzpunkt des Letzteren wurde in der vorigen Abhandlung irrthümlich mit 169° angegeben.

aus Paranitroazobenzol erhaltene Product aus zwei Nitroderivaten besteht, die durch heissen Alkohol oder Aceton getrennt werden können.

Das leichter lösliche Derivat, dessen Schmelzpunkt 112° C. (uncorr.) ist, krystallisirt in mikroskopischen ocker-gelben Nadeln, die rhombisch sind. Die Elementaranalyse weist einen durchwegs höheren Kohlenstoffgehalt auf, als der Theorie entspricht:

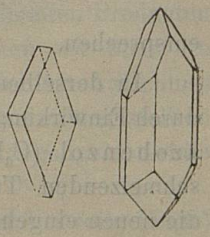
	Th.
C = 46·38	45·42
H = 3·10	3·15

und dürfte dies von Spuren des Mononitroderivates, das in seinen Löslichkeitsverhältnissen diesem Producte ähnlich ist, seinen Grund haben. Offenbar ist dieses aus Paranitroazobenzol entstehende Trinitroderivat identisch mit dem von Petriew durch directe Nitrirung von Azobenzol erhaltenen Product; da dasselbe beim Abbau Paraphenylendiamin liefert, so ist es ein Nitroproduct

$$(4)NO_2C_6H_4N=N.C_6H_3\begin{cases}NO_2—2 & 2\cdot2\cdot3^1\\ \text{oder}\\ NO_2—3 & 5\cdot6\cdot5\end{cases}$$

Die zweite dabei resultirende Base, die entweder ein symmetrisches (neues) oder asymmetrisches Triamidobenzol ist, konnte bislang nicht in zur Analyse genügender Reinheit erhalten werden.

Auch dieses Derivat zeigt mit Natronlauge und Ammonhydrosulfid eine charakteristische Farbenänderung, doch nicht in's Blaue, sondern es wird die alkoholische Lösung mit Natriumhydroxyd (einigen Tropfen) vorübergehend violett, bei Zusatz von Ammonhydrosulfid dagegen olivengrün.



Das in Alkohol schwer lösliche zweite Product, welches jedoch in bedeutend geringerer Menge entsteht, ist schwefelgelb, krystallisirt aus Eisessig,

[1] Die Stellung der zwei Nitrogruppen 2—4, 3—4 ist nicht möglich, da diese Producte, aus dem Diparadinitroazobenzol erhalten, verschieden sind.

sowie heissem Aceton in brillantglänzenden Tafeln, die rhombisch sind und eine Combination von $\bar{P}\infty$ mit $\infty\breve{P}\infty$ oder P, ∞P, $\infty\breve{P}\infty$ darstellen.

Schmelzpunkt = 170° C.

Die alkoholische Lösung gibt mit Natriumhydroxyd und Ammonhydroxyd eine olivbraune Färbung.

Die Analyse ergab:

C = 45·79	45·88 theor.	45·42
H = 2·77	2·91 „	3·15

die auf ein Trinitroazobenzol deutet.

Wie spätere, unten zu besprechende Versuche gezeigt, ist das Trinitroazobenzol identisch mit dem von uns durch Nitrirung des Dimetadinitroazobenzols erhaltenenen Producte. Da es sowohl aus

$$C_6H_5.N=N.C_6H_4NO_2(4)$$

wie auch aus

$$\underset{(3)}{NO_2}C_6H_4N=N.\underset{(3)}{C_6H_4NO_2}$$

entsteht, so muss die Stellung desselben:

$$(3)NO_2.C_6H_4N=N.C_6H_3\begin{cases}NO_2(3)\\NO_2(4)\end{cases}$$

sein.

Sowohl das bei 112° C. als auch das bei 170° schmelzende Trinitroazobenzol geben bei reservirtem Abbau der Nitrogruppen Triamidoazobenzole, die intensiv gelb färben und deren ausführliche Beschreibung in nächster Zeit von uns veröffentlicht wird.

Ein Dinitroazobenzol konnten wir bislang aus dem Paranitroazobenzol nicht erhalten; selbst verdünnte Salpetersäure 1·42 liefert ein von dem Dinitro-(di-*p*-)azobenzol verschiedenes Product, das in baumartig verwachsenen gelben Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt unter dem des bei 160° C. schmelzenden Trinitroazobenzols liegt.

Durch Nitrirung von Dimetadinitroazobenzol mit Salpetersäure von 1·51 entstehen ebenfalls zwei Trinitroproducte, welche am besten mit heissem Aceton getrennt werden können.

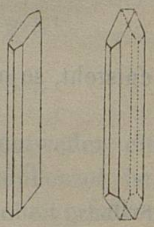
Das schwer lösliche Product, welches der Hauptmenge nach entsteht, ist gelb, krystallisirt in brillantglänzenden rhombischen Tafeln und zeigt einen Schmelzpunkt von 170° C. Dasselbe liefert bei der Analyse:

$$C = 45{\cdot}80$$
$$H = 3{\cdot}21$$

und gibt mit alkalischem Ammonhydrosulfid keine Blaufärbung, sondern eine Grünfärbung. Nach den chemischen und physikalischen Eigenschaften ist es identisch mit dem schwer löslichen, aus Paranitroazobenzol erhaltenen Trinitroazobenzol und besitzt somit die Formel

$$(3)NO_2 . C_6H_4N = N . C_6H_3 \begin{cases} NO_2 — 3 \\ NO_2 — 4 \end{cases}$$

Das in Aceton oder Eisessig leicht lösliche Product, ebenfalls ein Trinitroazobenzol, krystallisirt in satt orangegelben Prismen, die in Alkohol schwer löslich sind und mit Ammonhydrosulfid und Alkalien ebenfalls eine grünblaue Färbung geben, die indess jedoch leicht in braungrün übergeht. Aceton und Natronlauge liefern eine violette Färbung, die später violettroth wird.



Da dasselbe aus einem Dimetadinitroazobenzol entsteht, so sind nur folgende Stellungen denkbar:

$$(3)\,NO_2C_6H_4 . N = N . C_6H_3 \begin{cases} NO_2 — 2 \text{ oder } —5 — 6 \\ NO_2 — 3 \end{cases}$$

Die Stellung 3—4 ist ausgeschlossen, da diese das schwerlösliche Trinitroazobenzol, Schmelzpunkt 170° C., besitzt.

Über ein zweites Mononitroazobenzol.

Da bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Azobenzol vorwiegend Dinitroproducte entstehen und die Ausbeute an Mononitroazobenzol sehr gering ist (ca. 12—15%) und eine verdünntere Säure unter 1·45 nicht in der Kälte reagirt, beim Erwärmen aber Azooxynitroverbindungen gebildet werden, ver-

suchten wir die Nitrirung in Eisessig vorzunehmen. Löst man Azobenzol in überschüssigem Eisessig[1] und trägt in die auf ca. 40—50° C. erwärmte Lösung eine die theoretische Menge reiner Salpetersäure (1·52) etwas übersteigende Quantität ein, so beginnt eine stürmische Reaction und scheidet sich dann das gebildete Nitroproduct in rothen Nadeln aus. Wäscht man dasselbe mit Wasser und löst in Alkohol oder Aceton warm, so erhält man das neue Nitroazobenzol in orangerothen Nadeln, die wesentlich von denen des Paranitroazobenzols verschieden sind.

Eine Zusammenstellung der Eigenschaften und Reactionen zeigt folgende Unterschiede:

Paranitroazobenzol.	Neues Nitroazobenzol.
Schmelzpunkt 137° C. (corr. 140·3°)	Schmelzpunkt 127° C. (corr. 129·9°)
In Alkohol mit blassgelber Farbe löslich. — 100 Theile lösen 0·185 Theile.	mit satt-orangerother Farbe löslich. — 100 Theile lösen 0·380.
Aceton leicht löslich. — 100 Theile = 4·464.	ebenfalls = 4·411.
Äther schwer löslich (gelb).	leicht löslich (orange).
Krystallisirt in blassgelben Nadeln.	in orangerothen Nadeln.
Versetzt man die heisse alkoholische Lösung mit Natronlauge, so färbt sie sich blau.	ebenso behandelt: grün (olive).
Setzt man zu der alkalisch gemachten Lösung NH_4SH (wässerig), so färbt sich die Lösung schön blau.	ebenso chromgrün.
Die mit Schwefelammon und Alkali behandelte Lösung bleibt durch mehrere Stunden blau.	dieselbe Lösung nach einiger Zeit olivengrün, dann rothgelb (wie gelöstes Chrysoidin).
Die acetonale Lösung mit einigen Tropfen NaOH (wässerig) geschüttelt wird bordeauxroth.	ebenso behandelt braunroth.

Die Analyse des Nitroazobenzols vom Schmelzpunkte 127° C. (corr. 129·9°) gibt:

C = 62·84	theor. 63·43
H = 4·10	3·97

[1] Beim Auflösen des Azobenzols in Eisessig in der Kälte tritt ein Moment ein, bei welchem freiwillig (ohne Temperaturerniedrigung) die Flüssigkeit sich mit brillant glänzenden monoklinen Blättern füllt, welche aber nach Zusatz von mehr Eisessig wieder in Lösung gehen. Wahrscheinlich bildet sich ein Additionsproduct des Azobenzols.

Dieses Nitroazobenzol liefert bei reservirtem Abbau ein Amidoazobenzol, welches nicht so intensiv gelb färbt wie das *p*-Amidoazobenzol und dessen Hydrochlorat in rubinrothen Prismen krystallisirt, die einen azurblauen Metallglanz zeigen. Bei freiwilligem Verdunsten einer verdünnten Lösung scheiden sich grauviolette Blätter aus. Bei vollständigem Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert es Anilin und ein Phenylendiamin, deren Hydrochlorate mit Alkohol getrennt und mit Ka_2CO_3 destillirt wurden. Das schwerer lösliche Phenylendiaminhydrochlorat liefert Orthophenylendiamin (Schmelzpunkt 101—103° C.) und ist somit das neue Nitroazobenzol ein Orthoderivat von der Formel:

$$C_6H_5N = N.C_6H_4.NO_2(2)$$

Gegen verdünnte, sowie auch concentrirte Salpetersäure verhält sich das Orthonitroazobenzol wesentlich anders als das Paranitroazobenzol. Mit concentrirter Salpetersäure (1·51) entsteht ein in seideglänzenden langen gelben Nadeln krystallisirendes Nitroproduct, das bei 157° C. schmilzt und in Alkohol und Aceton in der Wärme löslich ist. Da wir bislang nur geringe Quantitäten dieses Körpers erhielten, so konnten wir nur eine Analyse desselben machen, die jedoch keine genauen Resultate ergab. Dem Kohlenstoffgehalte nach wäre es ein Azooxyderivat. Von den oben beschriebenen, aus Mononitroazobenzol erhaltenen Producten, die bei 112 beziehungsweise 170° C. schmelzen, unterscheidet es sich auch durch die Schwefelammonreduction, es liefert dabei eine blaue Lösung, die bald rothviolett wird, während die oben beschriebenen Trinitroazobenzole grüne Färbungen geben. Verdünnte Salpetersäure von 1·4 V.G erzeugt mit Orthonitroazobenzol ein Dinitroazobenzol, welches asymmetrisch ist..

Über drei neue Dinitroazobenzole.

Von Dinitroazobenzolen waren nur bislang das von Gerhardt und Laurent dargestellte Dinitroazobenzol bekannt, welches durch die Untersuchungen von Lermontow, sowie auch durch von uns angestellten Abbau sich als symmetrisches Diparadinitroazobenzol:

$$(4)NO_2 . C_6H_4N = N . C_6H_4 . NO_2(4)$$

erwies. Ferner wurde die Stellung des ölartigen Nitroproductes (v. Gerh. und Laur.) von uns als eines Dimetadinitroazobenzols:

$$(3)NO_2 . C_6H_4N = NC_6H_4 . NO_2(3)$$

erkannt. Wir versuchten nun auch das analytisch gefundene Resultat durch synthetische Versuche zu bestätigen, da es sich uns darum handelte, absolute Gewissheit über die Stellung zu erlangen. Uns erschien die Frage von um so grösserer Wichtigkeit, als wir zu den noch unbekannten Triamidoazobenzolen und durch Abbau zu Triamidobenzolen gelangen müssten, deren Stellung dann von vorneherein sichergestellt wäre. Die synthetischen Versuche aus dem Paranitroazobenzol Dinitroazobenzole zu gewinnen schlugen bislang, wie oben erwähnt, fehl, und erhielten wir immer entweder gleich Trinitroazobenzole oder durch verdünnte Säure, ein Product, das noch nicht näher untersucht, jedoch keinesfalls das bekannte Diparadinitroazobenzol ist.

Wir gelangten aber zu Dinitroazobenzolen, bei welchen die Nitrogruppen asymmetrisch angelagert sind durch Nitriren von Orthonitroazobenzol und Paranitrosulfosäure des Azobenzols. Diese so erhaltenen zwei Producte zeigen äusserlich grosse Ähnlichkeit mit dem Diparadinitroazobenzol, unterscheiden sich aber durch höchst charakteristische Reactionen.

Behandelt man Orthonitroazobenzol (Schmelzpunkt 127° C.) mit gewöhnlicher Salpetersäure (1·3 V.G) und fügt nachher rauchende Salpetersäure (1·51) zu, bis die Krystallnadeln verschwunden, so setzt sich nach wenigen Stunden aus der salpetersauren Lösung das Nitroderivat in orangerothen langen Nadeln ab; nach dem Waschen in siedendem Aceton gelöst, schiesst das Derivat in perlmutterglänzenden flachen nadelförmigen Krystallen an. Die Farbe ist orangeroth. Das Product ist in heissem Alkohol schwer löslich, leichter in heissem Aceton.[1]

---

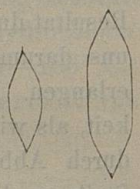
[1] 100 Aceton lösen bei 16° C. 0·190 Theile.

Die quantitative Analyse ergab:

C =	52·96	53·01	theor. 52·94
H =	3·03	3·20	2·94

was zweifellos auf ein Dinitroazobenzol deutet.

Unter dem Mikroskope zeigt das Dinitroazobenzol Gestalten wie in beifolgender Figur; auch bei langsamem Erkalten der heissen acetonalen Lösung resultiren völlig dünne, wenn auch grosse Blättchen, die lebhaft irisiren. Durch alkoholische Natronlauge färbt sich das Product blaugrün und mit Ammonhydrosulfid und Alkali wird es blau, die Färbung bleibt mehrere Stunden und nimmt dann einen violettblauen Ton an. Das aus demselben durch reservirten Abbau erhaltene Diamidoazobenzol weicht ebenfalls wesentlich von dem aus Diparanitroazobenzol erhaltenen ab. Der völlige Abbau mit Zinn und Salzsäure gibt zwei Hydrochlorate, davon in concentrirter Salzsäure eines schwerer löslich; dasselbe gibt mit $Ka_2Cr_2O_7$ Chinon und ist demnach Paraphenylendiamin, das zweite konnten wir noch nicht genügend rein erhalten; es dürfte da das Nitroproduct, aus Orthonitroazobenzol entstanden, wohl Orthophenylendiamin sein.



Die Formel des Productes ist somit wohl:

$$(4)NO_2 . C_6H_4N = N . C_6H_1(NO_2)(2)$$

also Orthoparadinitroazobenzol.

Wird die acetonale Lösung mit Natriumhydroxyd versetzt, so färbt sie sich sofort rothviolett und übergeht die Farbe nach und nach in bordeauxroth. Der Schmelzpunkt ist 208° C. (corr. 214° C.) Das Dinitroazobenzol schmilzt zu einer blutrothen Flüssigkeit zusammen, welche beim Erkalten in Nadeln erstarrt.

Ein von dem früheren verschiedenes Product, welches auch asymmetrisch ist, erhielt einer von uns als Nebenproduct bei der Nitrirung der Parasulfosäure, dasselbe wurde in der Abhandlung vom 6. Juli 1882 (Bd. LXXXVI, p. 241) erwähnt und als ein dem Dinitroazobenzol ähnliches Product hingestellt. Nitrirt man die Parasulfosäure des Azobenzols mit Salpetersäure und verdünnt nachher mit Wasser, dampft die salpetersaure Lösung im Wasserbade ab, so scheidet sich ein pulveriger harzartiger

Körper ab, der im Wasser ganz unlöslich, von heissem Alkohol und Aceton (von letzterem besonders leicht) gelöst wird. Derselbe entsteht in um so grösserer Menge, je länger das Eindampfen dauert und dürfte wohl derart gebildet werden, dass die verdünnte Salpetersäure nach und nach die Sulfogruppe eliminirt, wie dies ja für einige Sulfosäuren Limpricht[1] nachgewiesen hat und Wasserstoff an die Stelle der Sulfogruppe tritt; bei längerem Eindampfen mag dann die Nitrogruppe in den zweiten Kern treten. Dass die Nitrogruppe an Stelle der Sulfogruppe tritt, ist nicht anzunehmen, da die Dinitrosulfosäure aus Paranitrosulfosäure entsteht und somit ein Dinitroazobenzol entstehen müsste, welches mit dem gewöhnlichen Diparadinitroazobenzol identisch wäre; der Schmelzpunkt, sowie die anderen Eigenschaften des entstehenden Dinitroazobenzols sind aber wesentlich von jenem verschieden.[2] Wird der oben erwähnte harzartige Körper aus siedendem Aceton umkrystallirt, so erhält man schöne orangerothe Blätter, die undeutliche Endflächen haben und rosettenartig verwachsen sind. Die Gestalten sind linsenförmig, sehen unter dem Mikroskope wie Blutkörperchen aus und nur bei freiwilligem Verdunsten der acetonalen Lösung erhält man dünne platte Nadeln, die Rechtecke bilden, also Combinationen von Pinakoiden wahrscheinlich darstellen.

Die Analyse derselben ergab:

C =	52·97	52·44
H =	3·22	3·50

Auch diese Verbindung ist somit ein Dinitroazobenzol, dessen Stellung sich aus Obigem ebenfalls als asymmetrisch ergibt.

Die Genesis dieser Verbindung deutet darauf hin, dass die eine Gruppe sich in der Parastellung befindet, weil die Verbindung aus Paranitrosulfosäure entsteht, und thatsächlich

---

[1] Die Limprich'sche Reaction der Überführung von Sulfosäuren in Kohlenwasserstoffe wurde von ihm mit Salzsäure ausgeführt.

[2] 100 CC. Alkohol lösen bei 20° C.:

Diparanitroazobenzol 0·040 Grm. Aceton = 0·215
Orthoparanitroazobenzol 0·050 Grm. Aceton = 0·190
Meta-*p*-Dinitroazobenzol 0·080 Grm. Aceton = 0·275.

spaltet sie sich mit Zinn und Salzsäure in zwei Diamine, von denen das Paraphenylendiamin, da es ein in Salzsäure schwer lösliches Hydrochlorat gibt, leicht rein zu gewinnen ist, während das zweite nicht in derartiger Reinheit erlangt wurde (wir verfügten nur über einige Gramme des Nitroproductes), dass die Stellung ausser allem Zweifel wäre. Doch ergibt sich die Stellung aus folgenden Reflexionen.

Das durch Nitriren von Azobenzol resultirende Nitroderivat gibt nur Paraphenylendiamin. Das aus Orthonitroazobenzol erhaltene gibt Paraphenylendiamin neben Orthophenylendiamin; das letztere entsteht aus Paranitroparasulfosäure und gibt auch Paraphenylendiamin, somit hat es da 1) die Stellung:

1) $(4)NO_2 . C_6H_5N = N . C_6H_4NO_2(4)$
2) $(2)NO_2 . C_6H_4N = N . C_6H_4NO_2(4)$

besitzt wohl die Stellung:

$(3)NO_2 . C_6H_4N = N . C_6H_4NO_2(4)$

Eine andere Isomerie ist nicht denkbar, wenn ein Kern die Nitrogruppe in der Parastellung enthält.

Dieses Nitroproduct liefert mit alkalischem Ammonhydrosulfid ebenfalls eine blaue Lösung, die auch nach acht Stunden blau bleibt.

Alle drei Dinitroazobenzole zeigen in der Kälte mit NH_4SH und NaOH behandelt ein verschiedenes Verhalten; während Diparadinitroazobenzol mit einigen Tropfen NH_4SH eine Blaufärbung gibt, tritt dieselbe bei den zwei anderen erst mit grossem Überschusse auf.

Alkoholische Natronlauge verändert nicht und die acetonale Lösung wird mit Alkalien violettroth. Der Schmelzpunkt ist (uncorr.) 205° (corr. 211° C.).

Schliesslich erhielten wir bei der heissen Nitrirung von Azobenzol einen Körper, der sich der Analyse nach ebenfalls als Dinitroazobenzol erwies.[1] Derselbe ist beschrieben in dem Berichte der k. Akademie, Bd. XCI (Jahrg. 1885), p. 217. Dieser Körper zeigt von den angeführten vier Dinitroazobenzolen ver-

[1] C = 52·2 52·10
H = 4·6 4·20

schiedene Eigenschaften, und zwar krystallisirt er in seideglänzenden, asbestähnlichen, blassschwefelgelben Nadeln, die zu Büscheln gruppirt sind, ist in Aceton leicht und in Alkohol schwer löslich und gibt mit Ammonhydrosulfid und Natriumhydroxyd eine Blaufärbung, die aber leicht in braun übergeht. Der Schmelzpunkt derselben wurde zu 180° (corr. 185°) bestimmt.

Die Stellung der Nitrogruppen ist bislang von uns nicht festgestellt und gedenken wir später darüber zu berichten. Die Ammonhydrosulfidreaction, welche, wie wir seinerzeit nachwiesen, auf der Bildung von Nitrolsäuren beruht, ist für alle Nitroazobenzole charakteristisch und wird diese Reaction von uns weiter verfolgt. Auch behalten wir uns vor, über die Amidoazobenzole aus den erwähnten Nitroproducten in nächster Zeit zu berichten.

Der Übersicht halber folgen nun die bislang bekannten Nitroderivate der Azokörper, die durch directe Nitrirung des Azobenzols entstanden, mit den vergleichenden Reaktionen und specifischen Unterschieden:

Mononitroazobenzole.

1. Paranitroazobenzol

$$C_6H_5.N=N.C_9H_2NO_2(4)$$

von Gerhardt und Laurent, erhalten durch kaltes Nitriren von Azobenzol. Schmelzpunkt 137° C. (corrig. 140·3°). Blassgelb. Mit NH_4SH und NaOH in alkalischer Lösung schön blau gefärbt. Die Färbung bleibt blau.

2. Orthonitroazobenzol:

$$C_6H_5.N=N.C_6H_4.NO_2(2)$$

durch Nitriren von Azobenzol in Eisessig gewonnen. Orangegelb. Schmelzpunkt 127° C. (corr. 130°). Mit NH_4SH+NaOH grün, wird nach einiger Zeit braungelb.

Dinitroazobenzole.

1. Dinitroazobenzol von Gerhardt und Laurent, erhalten durch Nitriren von Azobenzol. Schmelzpunkt 201° C. (corr. 206°). Stellung:

$$(4)NO_2C_6H_4N=N.C_6H_4NO_2(4)$$

mit NH_4SH+NaOH eine Blaufärbung, die nach längerem Stehen purpurfarbig wird. Orangerothe Nadeln. (Diparadinitroazobenzol.)

2. Dinitroazobenzol als öliges Nebenproduct bei der Gewinnung des ersten. Stellung:

$$(3)NO_2 . C_6H_4N = N . C_6H_4NO_2(3)$$

Dimetadinitroazobenzol. Mit NH_4SH+NaOH blauvielett gefärbt, ist zähflüssig.

3. Dinitroazobenzol aus dem bei 127° C. schmelzenden Orthonitroazobenzol erhalten; orangerothe Blättchen. Schmelzpunkt 208° C. (corr. 214°). Mit NH_4SH+NaOH blau gefärbt, die Lösung bleibt blauviolett. Die Stellung ist:

$$(2)NO_2 . C_6H_4N = N . C_6H_4NO_2(4)$$

also Orthoparadinitroazobenzol.

4. Dinitroazobenzol aus Paranitrosulfosäure. Orangerothe Blätter. Schmelzpunkt 205° C. (corr. 211° C.) Mit NH_4SH+NaOH eine Nitrolreaction. Blaufärbung, die auch nach längerem Stehen ungeändert bleibt. Stellung:

$$(3)?C_6H_4N = N\ C_6H_4(NO_2)_4$$

5. Dinitroazobenzol, durch warme Nitrirung von Azobenzol erhalten. Blassgelbe asbestähnliche Nadeln. Schmelzpunkt 180° C. (corr. 185°). Die Stellung ist noch unbekannt. Mit NH_4SH+NaOH eine Blaufärbung, die bald aber in eine braune übergeht.

Trinitroazobenzole.[1]

1. Trinitroazobenzol von Petriew, erhalten durch Einwirkung von heisser Salpetersäure auf Azobenzol, von uns erhalten durch Nitriren des Paranitroazobenzols mit kalter Salpetersäure. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 112° C. (corr, 114·3°). Mit NH_4SH+NaOH eine Grünfärbung, die nachher ins olivenbraune übergeht. Stellung:

$$(4)NO_2 . C_6H_4N = N . C_6H_5 \begin{cases} NO_2\ 2 & 2\ 2\ 3 \\ \text{oder} & \\ NO_2\ 3 & 5\ 6\ 5 \end{cases}$$

[1] Der Vollständigkeit halber ist das von E. Fischer aus Nitrochlorbenzol und Phenylhydracin erhaltene, bei 142° schmelzende, zu erwähnen. Dasselbe enthält, da es Anilin gibt, wohl alle Nitrogruppen in einem Kern.

2. Trinitroazobenzol aus Paramononitroazobenzol, ferner aus Dimetadinitroazobenzol erhalten bei der Nitrirung mit rauchender Salpetersäure. In Alkohol und Aceton schwerer löslich. Gelbe brillantglänzende Tafeln. Schmelzpunkt 170° C. (corr. 176° C.) Mit NH_4SH+NaOH olivengrün, dann braungelb werdend. Stellung:

$$(3)NO_2.C_6H_4N=N.C_6H_4\begin{cases}NO_2(3)\\NO_2(4)\end{cases}$$

Dimetaparatrinitroazobenzol.

3. Trinitroazobenzol aus Metadinitroazobenzol, leichter lösliches Product in hellgelben glänzenden Prismen. Schmelzpunkt 124° C. (corr. 126·8° C.), gibt, mit NH_4SH+NaOH eine grüne (smaragdgrüne) Färbung, die später gelbroth wird. Stellung:

$$(3)NO_2C_6H_4N=N.C_1H_3\begin{cases}NO_2-2\text{ oder }5-6\\NO_2(3)\end{cases}$$

4. Trinitroazobenzol aus Diparadinitroazobenzol. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 160° C. (corr. 165°). Mit NH_4SH+NaOH eine Grünfärbung, die später ins Blaue übergeht und dann blau bleibt.

5. Ein ebensolches Product mit heisser Salpetersäure aus Diparadinitroazobenzol. Schmelzpunkt 185°. Diese beiden können nur die Structur

$$(4)C_6H_4-N=N.C_6H_3\begin{cases}NO_2\ 2\text{ oder }3\\NO_3(4)\end{cases}$$

besitzen.

Die durch theilweisen Abbau erhaltenen Nitrolsäuren, sowie die Amidoderivate haben wir einer Untersuchung unterzogen und werden die gewonnenen Resultate nächstens publiciren.

Über ein Monobromazobenzol.

Da wir durch Nitriren von Azobenzol in Eisessig glatt Orthonitroazobenzol erhielten, so lag es nahe, auch andere Monoderivate in essigsaurer Lösung darzustellen. Von Bromderivaten des Azobenzols sind bis jetzt nur die symmetrischen Dibrom-(meta-)azobenzol[1] und Dibrom-(para)-azobenzol sowie ein von

[2] Gabriel, Bd. IX (Berl. Berichte) 1407.

Werigo[1] dargestelltes Tetrabromazobenzol bekannt. Die ersteren sind durch Reduction der Nitrobromazobenzole erhalten. Das Dipara entsteht aber auch bei der Bromirung von Azobenzol und ebenso das Tetrabromazobenzol.

Löst man Azobenzol in Eisessig und fügt etwas mehr als die theoretische Menge Brom zu (auf 182 Azobenzol 182 Brom), so bildet sich das Bromderivat in der Kälte nach 8—10 Tagen; rascher gelangt man zum Ziele, wenn man kurze Zeit im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Bei letzterer Darstellungsweise muss die Beobachtung ununterbrochen fortgesetzt werden, weil bei längerer Einwirkung ein Bromhydroazobenzol, das in seideglänzenden Nadeln krystallisirt, resultirt. Offenbar entsteht dieses aus dem gebildeten Bromazobenzol mit der als Nebenproduct auftretenden Bromwasserstoffsäure.

Unterbricht man die Einwirkung des Broms jedoch, so lange die Flüssigkeit braunroth gefärbt ist, und fällt mit Wasser, so erhält man zwei Bromazobenzole, die durch siedenden Alkohol getrennt werden können.

Das leichter lösliche Bromazobenzol krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, brillantglänzenden flachen Nadeln, die rhombisch sind und einen Schmelzpunkt von 85° C. (uncorr.) besitzen.

Die Elementaranalyse ergab:

C =	55·45	55·17
H =	3·62	3·45

Die Brombestimmung 30·11 statt 30·65 und entspricht dies einem Monobromazobenzol.

Die Stellung wurde bislang nicht bestimmt. Das zweite schwer lösliche Product krystallisirt aus heissem Alkohol in satt gelben Blättchen, welche den Habitus von, aus heissem Wasser krystallisirtem Jodblei besitzen. Der Schmelzpunkt desselben ist 187° C. Dieses Product, wie auch das bei Behandlung mit Bromwasserstoff daraus resultirende Hydroazobenzol wird von uns untersucht und nächstens beschrieben werden.

---

[1] Ch. Annal. 135 (178), 165 (199).

Constitution einiger Chinolinderivate.

Von **Zd. H. Skraup** und **Ph. Brunner.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie XVIII.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. April 1886.)

In verhältnissmässig kurzer Zeit sind zahlreiche Derivate des Chinolins bekannt geworden und von vielen derselben kennt man die Constitution eben so genau, wie die des Chinolins selber.

So zählt man von den sieben Monocarbonsäuren des Chinolins, die nach unseren theoretischen Vorstellungen erwartet werden können, schon sechs; die drei, deren Carboxylgruppe dem Pyridinring angelagert ist, und drei von jenen vier, die im Benzolring substituirt sind.

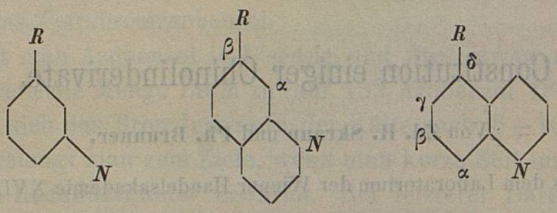
Von fünf dieser Säuren ist die Constitution, also die Stellung der Carboxylgruppe zweifellos. Die Cinchoninsäure ist bestimmt die γ, das ist Para-, die Chinaldinsäure die α, das ist Orthosäure, die bisher namenlose Monocarbonsäure, die durch Erhitzen der Acridinsäure von Graebe und Caro gewonnen worden ist, hat die β, das ist Metastellung.

Die Stellung der im Pyridinring substituirten Monocarbonsäuren ist also erledigt, dasselbe gilt für zwei der im Benzolring substituirten, für welche der Eine von uns die allgemeine Bezeichnung Chinolinbenzcarbonsäuren wählte.

Die aus *o*-Amidobenzoesäure vermittelst der Glycerinreaction entstehende ist ihrer Entstehung nach zweifellos α, das ist Orthodie aus *p*-Amidobenzoesäure gewonnene ebenso sicher γ, das ist Parasäure.

Die sogenannte *m*-Chinolinbenzcarbonsäure aber, die der Eine von uns ebenso wie die zwei früher genannten mit Schlosser beschrieben hat, lässt betreffs ihrer Stellung in Zweifel, wie überhaupt alle Chinolinderivate, die durch die Glycerinreaction und analoge Processe aus metasubstituirten Anilinen entstehen.

Die Bildung des Pyridinringes kann bei solchen ja in verschiedener Art erfolgen, wie die folgenden Formelschemas veranschaulichen:



im ersten Fall entsteht ein Körper, der die β-Stellung hat, welche der Metastellung in den aromatischen Verbindungen analog ist, im zweiten Falle ist die substituirende Gruppe, welche in den obigen Formeln allgemein mit *R* bezeichnet ist in der δ-Stellung, für welche in der Benzolreihe eine vergleichbare nicht existirt, und für welche O. Fischer die Bezeichnung „Ana" vorgeschlagen hat.

Abgesehen davon, dass die Stellung der einzelnen sogenannten Metaderivate der Chinolinreihe im Allgemeinen unsicher ist, bleibt auch ihre Beziehung untereinander noch unentschieden. Denn es ist ganz gut denkbar, wenn z. B. R eine CH_3-Gruppe ist, erfolge die Ringschliessung im einen, wenn R eine CO_2H-Gruppe ist, im anderen Sinne, das *m*-Toluchinolin aus *m*-Amidotoluol und die *m*-Chinolinbenzcarbonsäure aus *m*-Amidobenzoesäure hätten wohl die nähere Bezeichnung und Entstehung nicht aber die Stellung gemein.

Um letzteren Zweifel zu beheben, haben wir die bekannten Toluchinoline durch Oxydation in Monocarbonsäuren verwandelt. Ortho- und Paratoluchinolin liefern ausschliesslich Ortho-, beziehlich Parachinolinbenzcarbonsäure wie ja zu vermuthen war.

Genauere Beschreibung erfordern die Versuche mit dem Metatoluchinolin.

Metatoluchinolin.

Diese Base haben wir aus *m*-Amidotoluol unter Anwendung der früher mitgetheilten Verhältnisse, nur mit dem Unterschiede dargestellt, dass wir statt Nitrobenzol Orthonitrophenol zusetzten.

Das in üblicher Weise gereinigte Öl haben wir um eine eventuell beigemischte isomere Verbindung zu isoliren in alko-

holischer Lösung in das saure Sulfat verwandelt, und die erhaltene Krystallisation, sowie deren Mutterlauge gesondert auf freie Base verarbeitet. Die Base aus der Krystallisation sei *A*, die aus der Mutterlauge *B* genannt, erstere ist die überwiegende Menge.

Beide zeigten nahezu denselben Siedepunkt, *A*: 250, *B*: 250—252, die Chloroplatinate beider verflüssigten sich bei derselben Temperatur, das ist 223—224 und zeigten auch dieselbe Zusammensetzung:

A: 0·2266 Grm. verloren bei 105°: 0·0113 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0605 Grm. Pt.

B: 0·2370 Grm. verloren bei 105°: 0·0109 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0629 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_9N)_2H_2Cl_6Pt+2H_2O$		Gefunden	
		A	*B*
$2H_2O$	4·92	4·99	5·01
Pt.....	26·67	26·69	26·54

Dafür zeigte sich ein wesentlicher Unterschied in den Pikraten.

Das der Base *A* schmilzt auch nach wiederholtem Umkrystallisiren glatt bei 237° ebenso die aus den alkoholischen Mutterlaugen desselben anschiessenden Fractionen.

Jenes der Base *B* schmilzt niedriger und nur allmälig. Durch systematische Krystallisation aus Alkohol liess es sich in eine leichter lösliche Verbindung zerlegen, die endlich constant bei 197—198 schmolz und in eine viel schwerer lösliche, deren Schmelzpunkt immer mehr gegen 237 rückte, die also zweifellos identisch mit jener aus *A* ist. Das Chromat aus *A* ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und schmilzt bei 88—90°, das aus den höchst siedenden Antheilen von *B* ist leicht löslich. Versuche das dem leichter schmelzenden Pikrat zu Grunde liegende vermuthliche Toluchinolin zu isoliren, scheiterten, einmal an experimentellen Schwierigkeiten, weiter daran, dass es zweifellos nur in sehr kleinen Mengen vorlag.[1]

Wir haben das seinerzeit von dem Einen von uns dargestellte Metatoluchinolinpräparat gleichfalls in das Pikrat verwandelt und

[1] Die Bildung zweier isomerer Körper bei der Chinolinreaction haben schon v. Miller und Kinkelin, Ber. f. 1885, 1900, bei Darstellung des Dichinolyls aus *m*-Amidophenylchinolin und La Coste, ebend. 2940, für das sogenannte *m*-Chlorchinolin festgestellt.

an diesem den beschriebenen Beobachtungen ganz ähnliche gemacht. Es sei daran erinnert, dass jenes bloss durch fractionirte Destillation gereinigt worden ist.

Oxydation des Metatoluchinolins.

Hat das *m*-Toluchinolin, so wie es als Fraction *A* oben beschrieben ist, dieselbe Stellung wie die *m*-Chinolinbenzcarbonsäure aus *m*-Amidobenzoesäure, so muss es oxydirt in diese übergehen, wenn nicht in die bisher unbekannte siebente Chinolinmonocarbonsäure.

Die Oxydation erfolgte unter Druck. Je 2 Grm. Toluchinolin, 3 Grm. Chromsäure, 4 Grm. Schwefelsäure und 15 Grm. Wasser wurden auf 150° bis zur Reingrünfärbung erhitzt, bis wohin drei Stunden genügen.

Der Rohrinhalt mit etwas überschüssigem Baryumcarbonat versetzt, schied mit Wasserdampf destillirt etwa ein Drittel der ursprünglichen Base unverändert ab. Das Filtrat vom Chromoxydniederschlag eingedampft, hinterliess eine glasige Masse, die in Wasser sehr leicht löslich und darum von einer sehr kleinen Quantität eines pulverigen unlöslichen Barytsalzes durch Wiederauflösen in Wasser zu befreien war.

Die wässerige Auflösung des glasigen Barytsalzes schied mit Kupferacetat vermischt, einen flockigen, grünlichblauen Niederschlag ab, der beim Stehen ziemlich rasch, fast augenblicklich beim Erwärmen in ein prächtig grünes Krystallpulver überging.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde dasselbe in kochendem Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Schwefelkupfer so lange mit Wasser ausgekocht, bis beim Erkalten sich nichts mehr abschied.

Die nach dem Erkalten von den Krystallen getrennten Mutterlaugen scheiden stark eingeengt noch eine kleine Menge Säure ab, die etwas mehr gefärbt, aber mit jener der ursprünglichen Krystallisation identisch ist.

Durch Umkrystallisiren aus schwach salzsäurehältigem Wasser vermittelst Blutkohle lässt sich die Säure leicht ungefärbt erhalten. Sie krystallisirt wasserfrei, schmilzt glatt bei 247°, aus wässeriger Lösung schiesst sie beim Erkalten in feinen

Nädelchen an, die ähnlich den Schneeflocken, nur stets fünftheilig angeordnet sind.

Kaltes Wasser löst schwierig, leichter heisses, besonders dann, wenn etwas Salzsäure zugesetzt ist. Mit Ätzkalk erhitzt liefert sie deutlich Chinolin.

Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol nicht, durch Eisenchlorid sehr schwach gelb gefärbt.

Die mit der nothwendigen Menge Ammoniak in 50 Theilen Wasser gelöste Säure gibt mit nachbenannten Fällungsmitteln folgende Reactionen:

Kupferacetat: Bläulichgrün, flockig; beim Stehen, rascher beim Erwärmen prächtig schweinfurtergrün.
Silbernitrat: Weiss gelatinösflockig; beim Kochen nur wenig verändert.
Bleizucker: Weisse Flocken, beim Erwärmen dichter, nach zwölfstündigem Stehen in Harz übergegangen.
Eisenvitriol: Bräunliches Pulver.
Eisenchlorid: Rehbrauner Niederschlag, ähnlich der Reaction mit Benzoesäure.
Kobaltnitrat: Röthlichweisse Flocken, die langsam in rosenrothe Krystallwarzen übergehen.
Nickelsulfat: Grünlichweisse Flocken, langsam krystallinisch werdend.
Quecksilberchlorid: Feinpulveriger weisser Niederschlag.
Baryumchlorid, Calciumchlorid, Kaliumbichromat } fällen nicht.

Analyse der Chinolinmonocarbonsäure.

0·1535 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·3891 Grm. CO_2 und 0·0578 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$	Gefunden
C .... 69·36	69·13
1+ .. 4·05	4·11

Kupfersalz. Das oben schon beschriebene Salz erscheint unter dem Mikroskop in grünen Kugeln, die eine concentrische Schichtung erkennen lassen.

Der Analyse nach ist es krystallwasserhältiges basisches Salz, dem etwas Neutralsalz beigemischt ist.

0·2306 Grm. der lufttrockenen Verbindung geben 0·3808 CO_2, 0·0630 H_2O und 0·0626 CuO.

Berechnet für $C_{10}H_6NO_2CuOH+H_2O$	Gefunden
C... 44·38	45·09
H... 3·33	3·04
Cu.. 23·41	21·70

Sehr charakteristisch ist die Salzsäureverbindung. Beim Anrühren der Säure mit mässig concentrirter Salzsäure entsteht sie als schweres Krystallpulver, das sich beim Erwärmen auflöst und bei langsamem Erkalten in gut ausgebildeten Prismen anschiesst, die an beiden Enden in gleicher Richtung schief abgeschnitten, häufig auch noch gegen das eine Ende zu keilförmig zugespitzt sind.

Wenig Wasser löst das Salz ohne Veränderung, mit viel Wasser zusammengebracht scheidet es freie Säure ab. Concentrirte Salzsäure löst es in der Kälte sehr schwierig.

0·1998 Grm. lufttrocken analysirt, lieferten 0·1260 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_2, HCl+H_2O$	Gefunden
HCl... 16·04	16·04

Herr Dr. A. Březina hatte die Freundlichkeit, die Verbindung krystallographisch zu untersuchen, und uns hierüber wie folgt, zu berichten:

Triklin, $a:b:c = 0·4493:1:0·3774$.

$\xi = 88°29·1$; $\eta = 118°36·5$; $\zeta = 92°45·9$

Formen $b(010)$ $m(110)$ $n(1\bar{1}0)$ $d(011)$ $e(0\bar{1}1)$

Winkel		Rechnung	Messung
bm	(010) (110)	—	66°28
mn	(110) (1$\bar{1}$0)	—	43 3
bd	(010) (011)	—	68 56
dc	(011) (0$\bar{1}$1)	—	42 32
md	(110) (011)	56 25	56 19
ne	(1$\bar{1}$0) (0$\bar{1}$1)	57 10	57 15

Chloroplatinat. Kochend vermischte Lösungen der Säure in schwach salzsäurehältigem Wasser und jener von

Platinchlorid scheiden bei sehr langsamer Abkühlung ziemlich grosse, dunkelorangerothe, dicke Prismen ab.

Die krystallographische Messung dieser Verbindung verdanken wir gleichfalls Herrn Custos Březina, dem wir auch an dieser Stelle bestens danken.

Monoklin $a : b : c = 0 \cdot 6923 : 1 : 0 \cdot 6026$; $\eta = 103° 12 \cdot 3$

Formen $m(110)$ $d(101)$ $e(\bar{1}01)$

Winkel		Rechnung	Messung
dc	(101) $(\bar{1}01)$	81° 52	81°53
$m\bar{m}'$	(110) $(1\bar{1}0)$	—	67 58
md	(110) (101)	—	51 38
$\bar{m}c$	$(\bar{1}10)$ $(\bar{1}01)$	—	62 50

Das Platinat ist wasserfrei.

0·2577 bei 100° getrocknet, hinterliessen 0·0660 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_7NO_2)_2 H_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt.... 25·79	25·61

Aus den Eigenschaften der Säure sowie ihrer Verbindungen geht hervor, dass sie weder mit der sogenannten Meta- noch einer anderen Chinolinbenzcarbonsäure identisch sein kann.

Sie ist also die siebente, bisher fehlende Carbonsäure des Chinolins von dem die theoretisch möglichen Monocarbonsäuren nun vollständig bekannt sind.

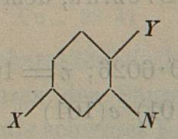
Die neue Säure hat zweifellos dieselbe Stellung, wie das bisher als *m*-Toluchinolin beschriebene Methylchinolin, eine andere aber wie die Chinolincarbonsäure aus *m*-Amidobenzoesäure, doch kommen für diese Verbindungen wie Eingangs erörtert worden ist, nur die β oder δ, das ist Meta- oder Anastellung in Betracht.

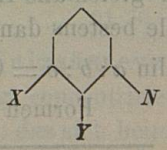
Hierüber Aufschluss zu bekommen, haben wir einen Weg eingeschlagen, der allgemeine Anwendung finden kann, und der im Wesentlichen in Folgendem besteht.

Die Glycerinreaction bei metasubstituirten Anilinen kann nur in einer Art erfolgen, wenn eines der dem NH_2 rest benach-

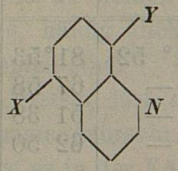
barten Wasserstoffatome durch Gruppen ersetzt ist, die bei der Chinolinbildung voraussichtlich nicht eliminirt werden.

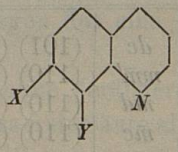
Man erhält dann aus den Benzolderivaten der Formeln





Chinolinderivate der Formeln





in welchen die Gruppen X und Y von bekannter Stellung sind. Substituirt man nun in den Chinolinderivaten Y durch Wasserstoff, so entstehen X-Derivate, die im ersten Falle in der β oder Meta-, im zweiten in der δ oder Anastellung substituirt sind

Diese Methode ist gleichzeitig an verschiedenen Körpern und schon vor langer Zeit begonnen worden.[1]

Viele Versuche sind wegen experimentellen Schwierigkeiten aufgegeben oder noch nicht abgeschlossen worden, einer aber ist beendigt, der für die Stellung der noch zweifelhaften Chinolincarbonsäuren entscheidend ist.

---

[1] Inzwischen haben die Herren Gattermann und Kaiser (Ber. für 1885, 2602 u. 3245), sowie Herr Lothar Meyer (ebend, 2902) Versuche angekündigt, die in der gleichen Absicht und nach demselben Gedankengang angelegt sind. Die erstgenannten Forscher hatten das besondere Entgegenkommen, ihre Arbeiten einzustellen, als sie von den unseren in Kenntniss kamen, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle bestens danken.

Die kleine Differenz, die bezüglich der Priorität zwischen den Herren Gattermann und Kaiser einerseits, Herrn Meyer andererseits besteht, dürfte sich wohl durch den Hinweis beheben lassen, dass wie sie alle übersehen haben und auch wir erst bei Beendigung dieser Untersuchung zufällig fanden, Herr Metzger schon im Jahrgang 1884, Seite 186 der Ber. denselben Gedanken veröffentlicht hat, wobei er gerade die Versuche in Aussicht stellte, die wir in Folgendem mittheilen. Die kurze Notiz befindet sich in einer Schlussnote, in der sie allerdings leicht der Beachtung entgehen konnte.

Bei diesem gingen wir von der Terephtalsäure aus, die nitrirt, sodann zur Amidoterephtalsäure reducirt wurde, aus letzterer gewannen wir endlich eine Dicarbonsäure des Chinolins, die unter Abspaltung von Kohlensäure zu Monocarbonsäuren führen konnte. Da die thatsächlich erhaltene Dicarbonsäure die zwei Carboxyle in der α, das ist Ortho- und δ, das ist Anastellung haben muss, könnte allerdings dabei gerade die schon bekannte *o*-Chinolincarbonsäure gebildet werden, was ganz beweislos wäre; doch war das desshalb nicht sehr wahrscheinlich, da in der so ähnlichen Pyridinreihe aus Polycarbonsäuren immer die dem *N* näheren Carboxyle austreten, und auch der Schmelzpunkt der Chinolinbenzcarbonsäuren der so ziemlich mit dem Zersetzungspunkt zusammenfällt bei der *o*-Chinolincarbonsäure der niedrigste ist.

o-α-Chinolindicarbonsäure aus Terephtalsäure.

Die Terephtalsäure ist nach dem Verfahren von Beilstein,[1] aus käuflichem Paraxylol dargestellt und durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Alkohol, Lösen in kochender Soda, Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt worden.

Die Nitrirung geschah nach der Vorschrift von Burkhardt.[2] Wir können sie vollkommen bestätigen, müssen nur noch hervorheben, dass man unbedingt ihr folgen und nie mehr als 2 Grm. Terephtalsäure nitriren soll, da die ohnedies schon sehr energische Reaction sonst auch bei guter Kühlung explosionsartig wird und die nicht glänzenden Ausbeuten dann noch viel geringer sind.

Beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in viel Wasser scheidet sich ein grosser Theil der Nitrosäure ab, der bei mehrstündigem Stehen sich noch vermehrt. Durch Concentriren der Mutterlauge können weitere nicht unbeträchtliche Krystallisationen gewonnen werden. Um nichts von dem Material zu verlieren, haben wir die letzten nicht mehr krystallisirenden Mutterlaugen durch Neutralisiren mit Ätzkali, Auskrystallisiren des Kaliumsulfates, Extraction der organischen Salze mit Alkohol verarbeitet, aber so gut wie keine Nitrosäure mehr abscheiden können.

---

[1] Ann. 134, 41.

[2] Berl. Ber. 10, 145.

Die Ausbeute lässt, wie erwähnt, zu wünschen übrig. Aus 12 Grm. Terephtalsäure bekamen wir 7 Grm. Nitroterephtalsäure.

Weder die Nitroterephtalsäure noch eines ihrer Salze scheint je analysirt worden zu sein; wir haben das Silbersalz analysirt und anfänglich das aus der Auflösung der Säure in Ammoniak gefällte, das aber stets zu niedrige Zahlen gab. Besser stimmende erhielten wir, als das Salz in kochendem Wasser gelöst und da beim Erkalten nichts ausfällt, hierauf durch Eindampfen wieder krystallisirt erhalten wurde. Es bildet dann ein feinsandiges Pulver von schwach gelblicher Farbe, das wasserfrei ist, bei 120° sich nicht zersetzt, bei stärkerem Erhitzen aber schwach explodirt, so dass die Silberbestimmung durch Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure nöthig wird.

0·2817 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0·1878 Grm. Ag Cl.

Berechnet für $C_8H_5NO_6Ag$	Gefunden
Ag.... 50·82	50·14

Die Reduction der Nitroterephtalsäure erfolgt sehr leicht und ruhig beim Erwärmen mit etwa 3 Atomen Zinn und etwas überschüssiger Salzsäure im Wasserbade. Die Amidoterephtalsäure wird sofort und rein erhalten, wenn die Masse dann in viel Wasser gegossen wird, als die pulverige Nitrosäure vollständig in das blättrige Zinndoppelsalz übergeführt ist. Sie scheidet sich dann als schön gelbes Pulver ab, das in Wasser und Alkohol äusserst schwierig löslich ist, deren Lösungen aber, besonders die in Alkohol schön blau fluoresciren. Das Präparat gab die von Burkhardt beschriebene Reaction mit salpetrigsaurem Kali: Überführung in Oxyterephtalsäure, und diese zeigte alle die beschriebenen Eigenschaften, insbesondere die violette Färbung mit Eisenchlorid, die aber unserer Ansicht nicht der Salicylsäurereaction vergleichbar sondern mehr weinroth ist.

Die zinnhältige Mutterlauge der Amidosäure mit Schwefelwasserstoff behandelt, gibt beim Eindampfen einen geringen Rückstand, der mit Wasser übergossen noch etwas Amidoterephtalsäure abscheidet. 7 Grm. Nitrosäure gaben ungerechnet die aus der Mutterlauge abgeschiedene Quantität 4 Grm. Amidosäure.

Bei der Synthese der Chinolinmonocarbonsäuren haben Schlosser und Skraup die besten Ausbeuten bei der *o*-Chinolinbenzcarbonsäure beobachtet für die insoferne abgeänderte Bedingungen gewählt waren, als weniger Glycerin, mehr Schwefelsäure verwendet, dafür kürzer erhitzt wurde.

Ähnliche haben wir bei der Synthese der Dicarbonsäure aus Amidoterephtalsäure getroffen, indem wir 4 Grm. letzterer mit 1·9 Grm. *o*-Nitrophenol, 5·5 Grm. Glycerin und 6·6 Grm. Schwefelsäure im Ölbad bloss eine Stunde auf 160—180° erhitzten.

Beim Eingiessen in viel Wasser scheidet sich ein kleiner Theil der entstandenen Chinolindicarbonsäure mit harzigen Substanzen vermischt aus, von welchen sie durch Auskochen mit schwach salzsäurehältigem Wasser, das Harz nicht löst, zu trennen ist.

Das dunkle Filtrat der ersten Abscheidung mit Chlorbaryum genau ausgefällt und stark concentrirt, scheidet eine reichliche Krystallisation, die Salzsäureverbindung der Chinolindicarbonsäure ab.

Diese ist selbst durch Blutkohle nicht zu entfärben, was aber nach erfolgter Neutralisation mit Barytwasser grösstentheils gelingt. Essigsäurezusatz bewirkt dann Abscheidung einer schwachgelblichen Säure, die durch Umkrystallisiren aus ziemlich viel sehr verdünnter Salzsäure nahezu rein weiss zu erhalten ist.

Aus den verschiedenen Mutterlaugen erhält man dieselbe Säure, nur mit einem schwierig abscheidbaren, färbenden Körper verunreinigt.

Im Ganzen erhielten wir 4 Grm. krystallwasserhältige Säure.

Diese neue Dicarbonsäure[1] des Chinolins ist in kaltem Wasser äusserst schwierig, leichter in heissem löslich, aus dem sie beim Erkalten in langen spröden Nadeln, die zweigartig zu langen Büscheln vereinigt sind, wieder anschiessen. Am leichtesten nimmt salzsäurehältiges heisses Wasser auf, wenn der Salzsäuregehalt nicht zu gross ist, da sich sonst eine sehr schwer lösliche Doppelverbindung bildet.

[1] Aller Wahrscheinlichkeit hat dieselbe Säure inzwischen Nölting aus Amidoparaxylol gewonnen. Ausser einer kurzen Notiz in der Chemikerzeitung haben wir über diese Untersuchung nichts erfahren können.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt sie bei 268—270 zur dunklen Flüssigkeit, die bei wenig höherer Temperatur Kohlendioxyd entbindet, im Proberohr erhitzt, sublimirt sie erst nach eingetretener Verflüchtigung unter Zerlegung, da das Sublimat bei 310° noch nicht schmilzt. Näheres siehe weiter unten. Der Analyse nach enthält die Säure 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

0·1578 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° zum constanten Gewicht erhitzt 0·0209 Grm. H_2O und gaben 0·3021 Grm. CO_2 und 0·0424 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_7NO_4$		Gefunden
C.....	60·83	60·18
H.....	3·22	3·44
$2H_2O$.	14·23	13·24

In wässeriger Lösung wird sie weder durch Eisenvitriol noch durch Eisenchlorid verändert, mit der eben nothwendigen Menge Ammoniak in der 50fachen Menge Wasser gelöst, liefert sie folgende Reactionen:

Kupferacetat: Bläulichgrün-gallertartig, beim Erwärmen etwas dichter.
Silbernitrat: Feinpulverige Fällung.
Bleizucker: Ebenfalls.
Eisenvitriol: Blutrothe Färbung, nach kurzem Stehen braunrother Niederschlag.
Eisenchlorid: Gelblich-lederbrauner Niederschlag.
Kobaltnitrat: Direct nichts, nach zwölfstündigem Stehen gelbrothe Krystallkörner.
Nickelsulfat: Direct nichts, nach zwölfstündigem Stehen Krystallwarzen von licht-chromgrüner Farbe.
Quecksilberchlorid: Flockigweisse Fällung.
Chlorbaryum, Chlorcalcium, Kaliumbichromat } keine Veränderung.

Die relativ kleine Menge der Säure, über die wir verfügten, gestattete bloss wenige ihrer Verbindungen näher zu charakterisiren.

Kupfersalz. Die Lösung in Ammoniak scheidet, mit Kupferacetat vermischt, einen flockigen bläulichen Niederschlag ab, der auch nach längerem Erwärmen nur wenig dichter wird. Gut mit Wasser gewaschen und auf poröser Platte getrocknet, schrumpft

er sehr stark ein und besitzt dann die Farbe des Bergblaus mit schwachem Stich ins Grünliche, unter dem Mikroskop sieht man kleine, unregelmässige Blätter.

Der Analyse nach liegt ein wasserhältiges basisches Salz vor.

0·1773 Grm. lufttrocken analysirt, gaben 0·0644 Grm. CuO, 0·2533 CO_2 und 0·0430 Grm. H_2O.

	Berechnet für $(C_{11}H_5NO_4Cu)_2 + Cu(OH)_2 + H_2O$	Gefunden
C.....	39·34	38·92
H.....	2·09	2·68
Cu....	28·15	28·96

Salzsäureverbindung. Mit concentrirter Salzsäure erwärmt, geht die Dicarbonsäure in ein in Salzsäure nahezu unlösliches krystallinisches Pulver der Doppelverbindung über, das unter dem Mikroskop vierseitige Tafeln zeigt, die meist gestreckt und an dem einen Ende schief abgeschnitten sind. Wasser zerlegt sie unter Abscheidung der Dicarbonsäure sehr leicht und nahezu vollständig.

Die auf poröser Platte getrocknete Substanz wurde analysirt.

0·2055 Grm. gaben 0·1051 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_7NO_4$, $HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
HCl...	13·01	13·00

Chloroplatinat. Die heisse Lösung der Säure in der eben nothwendigen Menge verdünnter Salzsäure bleibt nach Zusatz von etwas überschüssigem Platinchlorid klar, nach dem Erkalten haben sich weisse Krystallnadeln abgeschieden, die unveränderte Säure sind. Durch Wiederauflösen und starkes Concentriren liess sich aber das Platinsalz in Form eines gelbrothen Krystallpulvers erhalten, das, um Zerlegung durch Wasser zu vermeiden, durch Aufstreichen auf poröses Porcellan von der Mutterlauge befreit werden musste. Unter dem Mikroskope erscheint es in Form dicker Prismen, die in Berührung mit Wasser oder Alkohol in die charakteristischen Nadeln der freien Dicarbonsäure übergehen.

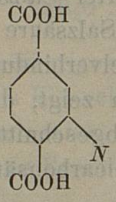
Die Verbindung ist krystallwasserfrei, vor der Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

0·1973 Grm. hinterliessen 0·0469 Grm. Pt.

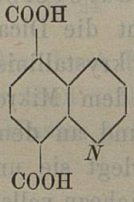
Berechnet für $(C_{11}H_7NO_4)_2\,H_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt... 23·10	23·76

Zerlegung der Chinolindicarbonsäure beim Erhitzen.

Die beschriebene Dicarbonsäure hat in Folge ihrer Entstehung zweifellos die Carboxylgruppen in der Ortho- und Anastellung des Benzolringes.



Amidoterephtalsäure



Chinolindicarbonsäure

sie ist desshalb wohl am einfachsten als *o-a-* oder *α-δ*-Chinolinbenzdicarbonsäure zu benennen.

Es war wohl zu erwarten, dass sie ähnlich den Polycarbonsäuren des Pyridins und anderen schon bekannten des Chinolins beim Erhitzen bloss 1 Mol. Kohlendioxyd abspaltet und dabei eine, vielleicht beide, theoretisch möglichen Monocarbonsäuren des Chinolins liefert. Nach den bisherigen Beobachtungen war es weiter von vornherein sehr wahrscheinlich, dass hauptsächlich die in der Orthostellung befindliche Gruppe austritt und im Wesentlichen die Anachinolinmonocarbonsäure entsteht. Der Versuch hat diese Erwartungen gerechtfertigt.

0·9319 Grm. der getrockneten Dicarbonsäure im Metallbade auf 270° erhitzt, schmolzen unter reichlicher Gasentwickelung, die bei 280° so gut wie beendet war. Das Gas passirte ein Chlorcalciumrohr und einen Kaliapparat, schliesslich wurde es durch Luft verdrängt. Die Gewichtszunahme des letzteren betrug 0·1889 Grm. also 20·2% während sich für 1 Mol. CO_2 gleichfalls 20·2% berechnet, doch ist diese scharfe Übereinstimmung bloss

zufällig, da geringe Verkohlung und Wasserbildung zu beobachten war.

Der Kolben, in dem die Erhitzung stattfand, enthielt im oberen Theile reichliche Mengen eines Sublimates das nach Chinolin und dessen Condensationsproducten roch, unten etwas Kohle.

Durch Auflösen der Krystalle in Ammoniak, Kochen mit Blutkohle entstand nahezu ungefärbte Lösung, aus der Essigsäure eine krystallinische Säure abschied. Das Filtrat von dieser zur Trockene gedampft und wieder mit Wasser aufgenommen, hinterliess ein schneeweisses Pulver, das durch kochendes Wasser in einen unlöslichen und in einen relativ leicht löslichen Antheil zerlegt werden konnte.

Letzterer besass das Ansehen, die Löslichkeit der *o*-Chinolinbenzcarbonsäure, verflüssigte sich nahezu vollständig bei 185, während diese bei 186—187·5 schmilzt und zeigte auch die höchst charakteristische Reaction mit Eisenvitriol, so dass dessen Natur nicht zweifelhaft sein kann.

Der in kochendem Wasser unlösliche Theil, ein weisses Pulver, verflüssigte sich bei 320 noch nicht und ist allen seinen Eigenschaften nach, insbesondere durch Bildung des violetten Kupfersalzes, bestimmt mit der Chinolinbenzcarbonsäure aus *m*-Amidobenzoesäure identisch.

Die ursprünglich durch Essigsäure ausgeschiedene Säure, das Hauptproduct der Reaction, gab anfänglich unverständliche Reactionen. Durch Auflösen in concentrirter Salzsäure entstanden aber Prismen einer Doppelverbindung, die mit ein wenig Wasser verrieben, unveränderte Dicarbonsäure abschieden, aus deren Filtrat Natriumacetat so reichlich ein weisses Pulver ausschied, das gleichfalls ein violettes Kupfersalz gab, über 320 noch nicht schmolz, dass auch dessen Identität mit der Monocarbonsäure aus *m*-Amidobenzoesäure sichersteht, welch' letztere also bestimmt ziemlich glatt und in überwiegender Menge entstanden ist.

Damit ist nun festgestellt, dass wie der Eine von uns mit Schlosser schon vor langer Zeit vermuthet hat, die letztbesprochene Chinolinbenzcarbonsäure wirklich die δ- oder Anastellung hat; die in dieser Abhandlung neu beschriebene siebente Carbonsäure des Chinolins und ebenso das *m*-Toluchinolin sind demzufolge β- oder *m*-Derivate.

Reactionen der

	Chinaldinsäure Ortho (α)	Meta (β)	Cinchoninsäure Para (γ)
Krystallwasser...	2 Mol.	wasserfrei	2 Mol. oder 1 Mol.
Schmelzpunkt....	156°	275 (271—272)	253—254
Reactionen des Ammoniaksalzes mit:			
Eisenvitriol.....	?	?	?
Kupfersalzen	blaugrün, mikrokrystallinisch (aus wässeriger Lösung)	blaugrün	dunkelviolett, auch aus wässriger Lösung
Silbernitrat.....	weisse Niederschläge		weisser Niederschlag, Nädelchen
Cobaltnitrat	?	?	?
Nickelsalze.....	?	?	?
Bleizucker	?	?	?
Chlorcalcium	weisse Fällung	?	nach einigem Stehen Prismen oder Tafeln
Chlorbaryum	weisser schwerlöslicher Niederschlag	?	keine Fällung
Kaliumbichromat.	?	?	?
Platindoppelverbindung	tafelförmig, enthält 2 Mol. H_2O	röthlichgelbe Tafeln, wasserfrei	röthlichgelbe Nadeln meist zugespitzt, wasserfrei

Chinolinmonocarbonsäuren.

Chinolinbenzcarbonsäuren			
Ortho (α)	Meta (β)	Para (γ)	Ana (δ)
wasserfrei			
186—187·5	247	291—292	über 357°
dunkelrothe Färbung, dann purpurrother Niederschlag	braune Fällung	grünliche Flocken	grün amorph
amorph blau, beim Erwärmen lichtblaue Nadeln (aus Wasser)	blaugrün amorph, beim Erwärmen schweinfurtergrüne, mikroskopische Kugeln	grünlichblaue mikroskopische Blättchen	lichtgrün amorph, beim Erwärmen, schön blauviolette Blättchen
weisse Niederschläge			
fleischrothe Nädelchen	röthlichweisse Flocken gehen in rosenrothe Warzen über	röthliche Flocken	grosse, rosafarbige Prismen
lichtapfelgrüne Schuppen	grünliche Flocken, werden krystallinisch	grünlichflockig	lichtgrüne Flocken, später krystallinisch
weiss krystallinisch	Flocken, die anfangs dichter, dann harzig werden	?	weisse Flocken
keine Fällung	keine Fällung	allmälig Krystallfäden	fast augenblicklich weisse Nadeln
?	keine Fällung	weisse, kurze Nädelchen	keine Fällung
lange gelbe Nädelchen	keine Fällung	nach einiger Zeit gelbe, körnige Krystalle	gelbkörnig
orangegelbe Nadeln, wasserfrei	orangefarbige, dicke, kurze Prismen, wasserfrei	kreuzförmig vereinigte Nadeln übergehen bald in röthlichgelbe, grosse Blätter, wasserfrei	mikroskopische Blätter, strahlig gruppirt, wasserfrei

Allerdings liesse sich dagegen einwenden, die neue siebente, bei 274° schmelzende Carbonsäure habe die Anastellung und lagere sich bei Zerlegung der Dicarbonsäure in die bei 357 noch nicht schmelzende um, der die *m*-Stellung zukäme; wir glauben diesem Einwand durch die Beobachtung begegnen zu können, dass die bei 247 schmelzende nach wiederholtem Umschmelzen und Umsublimiren den Schmelzpunkt nicht erhöht also sich, in freiem Zustande wenigstens, bestimmt nicht umlagert.

Die Chinolinmonocarbonsäuren des Chinolins liegen gegenwärtig vollständig vor und die Stellung aller ist festgestellt. Dieser Fall hat, wie uns vorkommt, allgemeineres Interesse, da unseres Erachtens zum erstenmal für eine ringförmige Anordnung, in welcher alle Wasserstoffatome der Theorie nach verschiedene Function haben sollen, diese Verschiedenheit experimentell auch festgestellt ist.

Die Chinolinbenzcarbonsäuren zeigen in mancher Richtung Eigenschaftsverschiedenheiten, die mit ihrer Constitution in Beziehung stehen. So wird in dem Masse, als die Carboxylgruppe im Benzolring vom Stickstoff sich entfernt, der Schmelzpunkt der freien Säuren und die Zersetzlichkeit der Salzsäureverbindungen vermittelst Wasser erhöht, die Löslichkeit der Säuren in Wasser vermindert. Allerdings sind die letzteren zwei Verschiedenheiten zwischen der *m*- und der *p*-Säure nicht sehr deutlich.

Wohl nur ein Zufall, aber immerhin erwähnenswerth ist, dass von den stabileren Kupfersalzen die meisten blau oder grün, nur die violett gefärbt sind, welche jene Säuren liefern, deren Carboxylgruppe vom Stickstoff am weitesten abstehen, das der Anachinolinbenzcarbonsäure und das der Cinchoninsäure.

Sonstige Unterschiede sind in der Tabelle S. 16 und 17 ersichtlich.

Es sind Versuche im Gang die Stellung des sogenannten *m*-Oxychinolins und der *m*-Chinolinsulfonsäure festzustellen. Wir behalten uns vor, hierüber seinerzeit zu berichten.

Im Anhange seien uns einige Bemerkungen über Benennung von Chinolinderivaten gestattet, die wir zunächst für die Carbonsäuren entwickeln wollen und die nur soweit Bezug haben, als die Baeyer'sche ausser Anwendung bleibt.

Aus vielen Gründen, deren Entwicklung wohl unnöthig ist, schlagen wir vor: die im Benzolring substituirten Carbonsäuren werden Chinolin-(Chinaldin etc.) Benzcarbonsäuren benannt und von den im Pyridinring substituirten dadurch und ausserdem noch durch Anwendung der Ortsbezeichnung *Ortho*, *Meta*, *Para* und *Ana* unterschieden.

Die im Pyridinring substituirten heissen einfach Chinolincarbonsäuren und wird bei diesen die Stellung der Seitengruppe durch $\alpha\ \beta\ \gamma$ ausgedrückt. Die Monocarbonsäure aus Acridinsäure heisst dann also einfach β Chinolincarbonsäure. Bei dieser ist eine Verwechslung dadurch viel sicherer vermieden als nach dem Riedel'schen Vorschlag, da derselbe mit der verschiedenen Bedeutung des Wortes Benz oder Benzo, vor oder in dem Namen der Säure stets Verwirrung bringt. Da aber die Namen Cinchoninsäure und Chinaldinsäure schwerlich zu unterdrücken sind, wäre es fast angezeigt für die dritte Chinolincarbonsäure auch einen Trivialnamen anzuwenden für welchen Graebe-Caro's Säure schon desshalb empfohlen werden könnte, weil bei demselben nur Bekanntes zu merken wäre.

Ähnlich könnten die Methylverbindungen durch die Namen Toluchinoline und Lepidine, dann aber auch durch die Anwendung der Ortsbezeichnungen *Ortho* etc. für den Benzol, α etc. für den Pyridinkern auseinander gehalten werden, die Oxychinoline einfach durch die letzteren.

Über die Chloressigsulfonsäure und einige andere halogensubstituirte Sulfonsäuren.

Von **Rudolf Andreasch,**

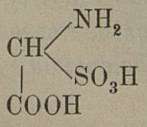
Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. Maly.)

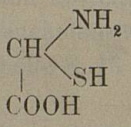
(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Mai 1886.)

In einer früheren Abhandlung[1] habe ich auf das Interesse hingewiesen, das eine Amidothioglycolsäure als nächst niedrigeres Homologe des Cysteins bieten würde; doch gelang es mir nicht, durch Reduction der Isonitrosothioglycolsäure zu dem gewünschten Körper zu gelangen. Da die Chloride der Sulfonsäuren durch nascirenden Wasserstoff in die entsprechenden Thiosäuren umgewandelt werden, so schien auf Grundlage dieser Reaction ein Weg zur Synthese einer Amidothioglycolsäure gegeben zu sein, indem man, von einer Amidoessigsulfonsäure ausgehend, dieselbe mit Hilfe ihres Chlorides in die Thiosäure überführen könnte:



Amidoessigsulfonsäure



Amidothioglycolsäure

Ich habe in dieser Richtung einige Versuche ausgeführt, welche aber, wie gleich vorwegs erwähnt werden soll, keineswegs zu dem erstrebten Ziele führten.

---

[1] Monatshefte f. Chemie VI, 821.

Darstellung der Chloressigsulfonsäure. $CHCl\begin{matrix}SO_3H\\CO_2H\end{matrix}$

Als Ausgangspunkt für meine Versuche wählte ich die Chloressigsulfonsäure, die durch Einwirkung von Ammoniak zunächst in eine Amidoessigsulfonsäure übergeführt werden sollte.

Die Chloressigsulfonsäure wurde von Rathke[1]) bei der Einwirkung von Kaliumsulfit auf Trichloressigsäure erhalten und in Form ihres prächtig krystallisirenden Kaliumsalzes abgeschieden. Dieser Weg schien aber bei der verhältnissmässig geringen Ausbeute zur Darstellung grösserer Mengen von Chloressigsulfonsäure nicht geeignet, und ich versuchte daher die Einwirkung von Chlorsulfonsäure (Sulfuryloxychlorid) auf Monochloressigsäure, wobei folgende Reaction erwartet werden konnte:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\COOH\end{matrix} + Cl.SO_3H = HCl + CHCl\begin{matrix}SO_3H\\CO_2H\end{matrix}$$

25 Grm. Chloressigsäure wurden mit etwas mehr als der theoretischen Menge Chlorsulfonsäure in einem Kölbchen am Rückflusskühler, dessen Ende durch ein Schwefelsäureventil abgeschlossen war, langsam am Wasserbade erhitzt. Die Masse verflüssigte sich rasch und entwickelte sehr regelmässig Ströme von Salzsäure; als die Einwirkung nachliess, wurde im Paraffinbade auf 140—150° bis zum Aufhören der Gasentwickelung erwärmt. Der Kolbeninhalt stellte dann eine honigdicke, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, die zur Zersetzung von noch vorhandener Chlorsulfonsäure in Wasser gegossen wurde. Zur Entfernung der Salzsäure wurde am Wasserbade eingeengt, der rückständige Syrup mit viel Wasser vermischt, mit Baryumcarbonat neutralisirt und heiss filtrirt. Der am Filter bleibende Rückstand, mehrere Male mit kochendem Wasser ausgezogen, bestand nur mehr aus Baryumsulfat und etwas kohlensaurem Baryt. Die vereinigten Filtrate setzten nach dem Einengen und Abkühlen weisse, krystallinische Krusten eines Barytsalzes ab, das abgepresst und umkrystallisirt ein blendend weisses

[1] Annal. Chem. Pharm. 161, 166.

krystallinisches Pulver oder locker zusammenhängende Krusten bildete, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind. Aus den Mutterlaugen konnte durch weiteres Eindampfen und mehrtägiges Stehen noch eine weitere Menge des Salzes gewonnen werden; bei zu starker Concentration krystallisirten andere Barytsalze aus, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Das Barytsalz erwies sich als chlor- und schwefelhältig, und wenn somit auch kaum ein Zweifel obwalten konnte, dass man es mit chloressigsulfonsaurem Baryt zu thun hatte, so gab die Analyse doch anfangs insoweit nicht stimmende Zahlen, als sowohl der Baryt- wie der Chlorgehalt für die berechnete Formel zu gering ausfielen. Das lufttrockene Salz verlor selbst beim Erhitzen auf 220—230° nichts an Gewicht, so dass ein Krystallwassergehalt ausgeschlossen schien.

Erst eine vollständige Analyse überzeugte mich, dass das Salz doch Krystallwasser enthält, welches aber erst beim Erhitzen auf 250—260° entweicht, wobei dann gleichzeitig die Substanz sich zu zersetzen beginnt.

Die Analysen wurden mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen ausgeführt:

I. 0·254 Grm. gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·180 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0·10585 Grm. Baryum.

II. 0·358 Grm. gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter im Platintiegel nach Piria-Schiff etc. 0·148 Grm. Chlorsilber und 0·0092 Grm. Silber = 0·03963 Grm. Chlor und 0·256 Grm. Baryumsulfat = 0·03519 Grm. Schwefel.

III. 0·2475 Grm. gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·176 Grm. Baryumsulfat = 0·1035 Grm. Baryum.

IV. 0·28825 Grm. gaben beim Fällen mit Schwefelsäure 0·202 Grm. Baryumsulfat = 0·11879 Grm. Baryum.

V. 0·368 Grm. gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0·267 Grm. Baryumsulfat = 0·03671 Grm. Schwefel.

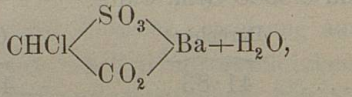
VI. 0·2685 Grm. gaben, wie oben behandelt, 0·191 Grm. Baryumsulfat = 0·02626 Grm. Schwefel und 0·1045 Grm. Chlorsilber + 0·014 Grm. Silber, entsprechend 0·0284 Grm. Chlor.

VII. 0·343 Grm. lieferten 0·243 Grm. Baryumsulfat = 0·1429 Grm. Baryum.

VIII. 0·418 Grm. gaben im Bajonnetrohr mit chromsaurem Blei verbrannt 0·113 Grm. Kohlensäure und 0·039 Grm. Wasser, entsprechend 0·03082 Grm. C und 0·0043 Grm. H.

IX. 0·220 Grm. gaben, nach Piria-Schiff mit Ätzkalk erhitzt, in der Lösung der Schwefelwasserstoff durch Eisenoxydsulfat gefällt etc. 0·096 Grm. Ag Cl = 0·02374 Grm. Chlor.

Diese Zahlen führen zur Formel



wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Berechnet	
C_2	24	7·33
H_3	3	0·94
Cl	35·5	10·84
Ba	137	41·83
S	32	9·77
O_6	96	29·31
Mol. =	327·5	100·00

	Gefunden								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
C_2	—	—	—	—	—	—	—	7·37	—
H_3	—	—	—	—	—	—	—	1·04	—
Cl	—	11·07	—	—	—	11·19	—	—	10·79
Ba	41·67	—	41·82	41·21	—	—	41·66	—	—
S	—	9.83	—	—	9·98	9·78	—	—	—
O_6	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Krystallwasserbestimmung. 0·352 Grm. verloren bei 250 bis 260° 0·020 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5·50%	5·68%

Zum Vergleiche habe ich auch nach der Methode von Rathke chloressigsulfonsaures Kalium dargestellt und dasselbe durch Eindampfen mit Chlorbaryumlösung in das schwer lösliche Barytsalz übergeführt; es stimmte mit dem oben beschriebenen in allen Eigenschaften und auch in der Zusammensetzung überein, wie die folgenden Analysen zeigen:

I. 0·286 Grm. gaben 0·202 Grm. Barymsulfat, entsprechend 0·11879 Grm. Baryum.

II. 0·360 Grm. gaben 0·259 Grm. Baryumsulfat = 0·03561 Grm. Schwefel und 0·150 Grm. Chlorsilber + 0·0052 Grm. Silber, entsprechend 0·0388 Grm. Chlor.

	Berechnet	Gefunden
Ba	41·83	41·53%
S.....	9·77	9·89
Cl.....	10·84	10·78

In Alkohol ist das Barytsalz vollkommen unlöslich; in heissem Wasser ist es verhältnissmässig leicht löslich. Eine genaue Bestimmung der Löslichkeit ergab:

I. 33·976 Grm. einer bei 17·5° C. gesättigten Lösung hinterliessen 0·8095 Grm. Salz.

II. 9·275 Grm. der bei 100° gesättigten Lösung liessen beim Verdampfen 0·448 Grm. Salz im Rückstande.

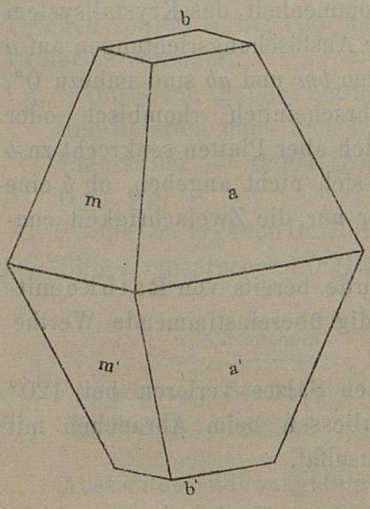
Es braucht daher 1 Theil Salz 40·97 Theile Wasser von 17·5° oder 19·704 Grm. Wasser von 100° zur Lösung.

Verdünnte Salz- oder Salpetersäure nehmen das Salz sehr leicht auf; neutralisirt man diese Lösung, so fällt es wieder unverändert aus. Trocken erhitzt, bleibt das chloressigsulfonsaure Baryum unverändert bis 240°; erst darüber beginnt gleichzeitig mit dem Entweichen des Krystallwassers eine langsame Zersetzung; noch stärker erhitzt, entwickelt es lauchartig riechende Dämpfe und hinterlässt ein durch Kohle schwarz gefärbtes Gemenge von Chlor- und Schwefelmetall.

Wird das Salz in saurer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, die Flüssigkeit eingeengt und mit Ammoniak übersättigt, so scheidet sich nach Kurzem schwer lösliches essigsulfonsaures Baryum aus. (Berechnet für $C_2H_2SO_5$ Ba+H_2O 46·76, gefunden 46·52% Ba.)

Zur Darstellung der freien Chloressigsulfonsäure wurde das Barytsalz mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zerlegt, das Filtrat zur Bindung der Schwefelsäure mit etwas Bleicarbonat gekocht, das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Flüssigkeit eingedampft. Der zurückbleibende, stark saure Syrup erstarrte bei mehrtägigem Verweilen unter der Luftpumpe zu einer hygroscopischen, aus concentrisch angeordneten Nadeln bestehenden Krystallmasse.

Weitere Salze der Chloressigsulfonsäure. Das Kaliumsalz, $C_2HClK_2SO_5 + 1^1/_2H_2O$, durch Neutralisation der freien Säure oder durch doppelte Zersetzung aus dem Barytsalz erhalten, wurde schon von Rathke beschrieben. Hervorzuheben ist das grosse Krystallisationsvermögen dieser Substanz; wenn man über etwas grössere Mengen verfügt, kann man leicht 8—10 Grm. schwere Krystalle erzielen. Einige besser ausgebildete Krystalle hatte zu untersuchen Herr Prof. Dr. Dölter die Freundlichkeit; er theilte mir darüber Folgendes mit:



„Habitus der Krystalle pyramidal oder domatisch; auftretende Flächen *b*, *a*, *m*; zwischen *a* und *m* bei manchen noch eine kleine schmale Fläche.

Die Fläche *b* anscheinend rechteckig.

Die Krystalle krystallographisch nicht bestimmbar, da die Flächen wegen Rauheit im Reflexionsgoniometer keine Reflexe gaben; mit dem Anlegegoniometer lassen sie sich wegen Streifung parallel den Combinationskanten $a : b$, $m : b$ ebenfalls nicht genau messen:

$m : a = 92°—93°$ $\quad b : m = 112°$

$m' : a' = 94°—95°$ $\quad b_1 : m' = 110°$

$b : a = 108°$ $\quad a : a' = 146°$

$b_1 : a' = 110°$

Bei dem geringen Unterschiede der Winkel $m : b$, $m' : b_1$, $a : b$, $a : b_1$ lässt sich nicht genau sagen, ob b eine Symmetrieebene ist oder nicht; falls dies der Fall wäre, könnte man den Krystall als rhombische Pyramide mit der Basis auffassen.

Die optische Untersuchung ergab, dass zweiachsige Krystalle vorliegen; da aber wegen Bröcklichkeit und Löslichkeit des Materiales keine Schliffe herstellbar waren, so musste die Untersuchung an den sehr dicken Krystallen vorgenommen werden.

Die erste Bissectrix steht senkrecht zu b; die Auslöschungsrichtungen bilden mit den Kanten $b : m$ und $b : a$ Winkel, welche von 45° nicht sehr verschieden sind. Würde dieser Winkel wirklich 45° betragen, so wäre das Krystallsystem als rhombisch und die Flächen a und m als zusammengehörig zu betrachten sein und eine Pyramide mit der Basis vorliegen. Der Achsenwinkel ist nicht sehr gross. Aus der Symmetrie der Interferenzbilder lässt sich wegen Verschwommenheit das Krystallsystem nicht bestimmen. Die Winkel der Auslöschungsrichtungen auf a und m mit den Combinationskanten bm und ab sind nahezu 0°, daher das Krystallsystem wahrscheinlich rhombisch oder monoklin sein dürfte; nachdem sich aber Platten senkrecht zu b nicht herstellen liessen, so lässt sich nicht angeben, ob b eine Symmetrieebene ist, daher sicher nur die Zweiachsigkeit constatirt werden konnte."

Eine Analyse des Salzes wurde bereits von Rathke mitgetheilt, ich habe damit vollständig übereinstimmende Werthe erhalten.

0·387 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0·0385 Grm. Wasser und hinterliessen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·245 Grm. Kaliumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	9·73	9·95%
K	28·16	28·42

Das Ammoniumsalz, $C_2H(NH_4)_2ClSO_5$, durch Umsetzung mittelst Ammoniumsulfat aus dem Barytsalz erhalten, bildet farblose harte Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

0·2855 Grm. Substanz gaben 0·6185 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 0·0501 Grm. Ammonium.

	Berechnet	Gefunden
NH_4	17·27	17·54%

Das Bleisalz wurde durch Neutralisation der freien Säure mit Bleicarbonat und Eindampfen zunächst als Syrup erhalten, der beim Stehen über Schwefelsäure zu wawellitförmigen, aus feinen Nadeln bestehenden Massen erstarrte.

Das Silbersalz, $CHClAg_2SO_5 + {}^1/_2H_2O$, kann durch Neutralisation der freien Säure mit Silbercarbonat oder durch Versetzen einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Silbernitrat in kleinen prismatischen Krystallen erhalten werden. Da es beim Erwärmen in wässeriger Lösung theilweise Zersetzung erleidet, so muss das Einengen unter der Luftpumpe vorgenommen werden. Trocken verliert es bei 100° nur sein Krystallwasser, ohne sich weiter zu verändern.

I. 0·466 Grm. gaben bei 90—100° 0·011 Grm. Wasser ab und lieferten nach dem Fällen mit Salzsäure 0·3305 Grm. Chlorsilber + 0·004 Grm. Silber, entsprechend 0·25277 Grm. Ag.

II. 0·395 Grm ergaben 0·276 Grm. Chlorsilber und 0·0078 Grm. Silber, entsprechend 0·21555 Grm. Silber.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Ag	54·34%	54·24	54·57%
H_2O	2·26	2·36	—

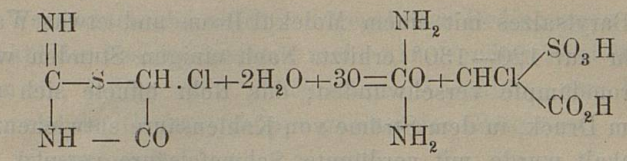
Ausser den beiden angeführten Bildungsweisen der Chloressigsulfonsäure entsteht dieser Körper auch bei der Oxydation von Sulfhydantoin mittelst chlorsaurem Kalium und Salzsäure neben der von mir früher untersuchten Carbamidessigsulfonsäure.[1] Ich habe bei der Beschreibung dieses Körpers auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche mit der Darstellung desselben ver-

[1] Monatshefte für Chemie, I, 446.

bunden sind, und es ist mir erst nach Aufopferung von viel Material gelungen, günstige Versuchsbedingungen auszumitteln. Die Mutterlaugen solcher Darstellungen, sowie die Flüssigkeiten, die bei verunglückten Oxydationen erhalten worden sind, wurden zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure eingedampft und die restirende Salzmasse mit Alkohol ausgezogen, wodurch eine organische Säure in Lösung ging, während Chlorkalium und Kaliumsulfat im Rückstande verblieben. Das aus der Säure erhaltene Barytsalz bildete ein krystallinisches Pulver oder locker zusammenhängende, in kaltem Wasser schwer lösliche Krusten. Ich hielt dasselbe für das Barytsalz der Essigsulfonsäure, die sich als Spaltungsproduct der Carbamidessigsulfonsäure vermuthen liess. Erst später entdeckte ich den Chlorgehalt der Substanz und überzeugte mich durch die Analyse, dass das erhaltene Salz chloressigsulfonsaurer Baryt war.

Es handelte sich nun um eine Erklärung für diesen unerwarteten Befund. Anfangs dachte ich die Bildung der Chloressigsulfonsäure auf eine secundäre Reaction zurückführen zu sollen, indem primär gebildete Essigsulfonsäure durch das Gemisch von chlorsaurem Kalium und Salzsäure chlorirt werden konnte. Speciell zur Begründung dieser Ansicht ausgeführte Versuche überzeugten mich jedoch bald von der Unrichtigkeit dieser Erklärung. Die Essigsulfonsäure geht weder beim Behandeln in wässeriger Lösung mit Chlor oder chlorsaurem Kalium und Salzsäure, noch beim Erhitzen mit der entsprechenden Menge von chlorsaurem Baryt und Salzsäure im Rohr in Chloressigsulfonsäure über; in letzterem Falle verschwindet zwar das Chlor, doch werden neben unverändertem Barytsalz, wie es scheint, weiter gechlorte Producte gebildet (vielleicht entsteht hiebei nach Analogie der Bromeinwirkung Dichlormethansulfonsäure).

Es bleibt sonach als einzig denkbare Hypothese für die Bildung der Chloressigsulfonsäure bei der Oxydation des Sulfhydantoïns mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure die Annahme übrig, dass unter Umständen das Sulfhydantoïn durch das Chlor zunächst substituirt und in Monochlorsulfhydantoïn verwandelt wird, und dieses durch weitere Einwirkung der oxydirenden Mischung oxydirt und zugleich gespalten wird:



Weitere Versuche hatten den Zweck, in der Chloressigsulfonsäure das Chlor durch den Ammoniakrest zu ersetzen, um zu einer Amidoessigsulfonsäure zu gelangen. Hiezu wurde chloressigsulfonsaures Ammon mit überschüssigem wässerigen Ammoniak im Rohr erhitzt; bei 100° fand kaum eine Einwirkung statt, in der Flüssigkeit liessen sich nur Spuren von Salzsäure nachweisen. Deshalb wurden später die Röhren auf 140—160° erhitzt; der Inhalt gab jetzt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure starke Chlorreaction. Er wurde zur Verjagung des Ammons eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei reichlich schweflige Säure entwich, alsdann durch Kochen mit Barythydrat die Barytsalze der vorhandenen Säuren dargestellt und diese durch fractionirte Krystallisation getrennt. Dabei zeigte sich, dass neben einem unangegriffenen Antheil von Chloressigsulfonsäure nur Essigsulfonsäure gebildet worden war (das Barytsalz hatte 46·96% Ba, berechnet für essigsulfonsaures Salz 46·76%).

Stickstoffhaltige Producte konnten nicht erhalten werden. Nicht besser waren die Resultate, als die wässerige Ammonlösung durch eine alkoholische ersetzt wurde; auch das Silbersalz reagirte nicht in dem gewünschten Sinne, indem dabei in höherer Temperatur wohl Einwirkung, aber unter theilweiser Reduction und Abscheidung von metallischem Silber erfolgte. Vielleicht lässt sich eine Amidoessigsulfonsäure durch directe Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Glycocoll darstellen.

Dibrommethansulfonsäure. $CHBr_2.SO_3H$.

Behufs Darstellung einer Bromessigsulfonsäure wurde auch die Einwirkung von Brom auf Essigsulfonsäure studirt. Die letztere war nach der Methode von Hemillian[1] aus Chloressigsäure und Ammoniumsulfit gewonnen und wurde in Form

[1] Annal. Chem. Pharm. 168, 145.

ihres Barytsalzes mit einem Molekül Brom und etwas Wasser im Rohr auf 120—130° erhitzt. Nach einigen Stunden waren die Bromdämpfe verschwunden; das Rohr öffnete sich unter starkem Druck, in dem Ströme von Kohlensäure entwichen. Der Rohrinhalt wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und zur möglichsten Entfernung der Bromwasserstoffsäure zuerst am Wasserbade eingedampft und dann über Kalk in das Vacuum gestellt. Nach dem Aufnehmen in Wasser, Neutralisiren mit Barythydrat und Einengen schied sich zunächst unveränderter essigsulfonsaurer Baryt ab, während in den Mutterlaugen neben etwas Brombaryum ein leicht lösliches Barytsalz verblieb, das durch vorsichtige Krystallisation leicht rein in dünnen, fettglänzenden Blättchen erhalten werden konnte. Das auch in Alkohol leicht lösliche Salz war krystallwasserfrei.

Die Analyse lieferte für das Barytsalz einer Dibrommethansulfonsäure stimmende Zahlen.

I. 0·422 Grm. gaben. im Bajonnetrohr mit Bleichromat und Kaliumchromat bei vorgelegtem Silberasbest verbrannt 0·0565 Grm. Kohlensäure und 0·020 Grm. Wasser, entsprechend 0·01541 Grm. C und 0·002 Grm. H.

II. 0·309 Grm. gaben 0·111 Baryumsulfat = 0·06528 Grm. Baryum.

III. 0·2335 Grm. gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0·167 Grm. Baryumsulfat = 0·02296 Grm. Schwefel, und 0·2575 Grm. Bromsilber nebst 0·0102 Grm. Silber, entsprechend 0·11713 Grm. Brom.

	Berechnet für $(CHBr_2SO_3)_2Ba$		Gefunden		
			I	II	III
C_2	24	3·73	3·65	—	—
H_2	2	0·31	0·53	—	—
Br_4 ...	320	49·77	—	—	50·16
S_2	64	9·95	—	—	9·83
O_6	96	14·93	—	—	—
Ba....	137	21·31	—	21·13	—
Mol. =	643	100·00			

Es wirkten also unter den gegebenen Bedingungen auf ein Molekül der Essigsulfonsäure nicht ein, sondern zwei Moleküle Brom ein, indem unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure aus der Carboxylgruppe gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2SO_3H \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2Br_2 = 2HBr + CO_2 + CHBr_2 . SO_3H$$

Dibrommethansulfonsäure entstand, während die Hälfte der verwendeten Essigsulfonsäure unangegriffen zurück gewonnen ward.

Auch die kürzlich von mir beschriebene β-Propionsulfonsäure[1] wurde in Form ihres Barytsalzes mit der einem Moleküle entsprechenden Menge Brom im geschlossenen Rohr auf 120 bis 130° erhitzt. Auch hier herrschte infolge der entstandenen Kohlensäure starker Druck in der Röhre; der farblos gewordene Rohrinhalt wurde direct zur Verjagung der Bromwasserstoffsäure eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und heiss mit Alkohol versetzt. Dadurch krystallisirten nach einiger Zeit flache, meist zu Drusen vereinigte Prismen aus, die im Exsiccator undurchsichtig und porzellanartig wurden, indem sie Krystallwasser verloren.

Das erhaltene Barytsalz war frei von gebundenem Brom und reagirte stark sauer. Danach konnte hier ein saures Barytsalz der β-Propionsulfonsäure vorliegen, was auch die Analyse bestätigte.

I. 0·227 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·118 Grm. Baryumsulfat = 0·06939 Grm. Baryum.

II. 0·257 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0·134 Grm. Baryumsulfat = 0·0788 Grm. Baryum.

Die Formel des sauren β-propionsulfonsauren Baryum $(C_3H_5SO_5)_2Ba$ verlangt:

		Gefunden	
		I.	II.
Ba	30·93%	30·57	30·66%

Im krystallisirten Zustande enthält das Salz drei Moleküle Wasser, wie folgende Zahlen ausweisen:

[1] Monatshefte für Chemie, VI, 837.

I. 0·254 Grm. verloren bei 105° 0·027 Grm. Wasser.
II. 0·1965 Grm. verloren 0·0215 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
H_2O....	10·86%	10·63	10·94

Durch Neutralisation der Lösung dieses Salzes mit Barytwasser und Einengen konnte leicht das früher (l. c.) beschriebene neutrale Barytsalz der β-Propionsulfonsäure erhalten werden.

Das Auftreten des sauren Salzes erklärt sich durch die Einwirkung der bei der Substitution frei gewordenen Bromwasserstoffsäure auf nicht in die Reaction eingetretenes propionsulfonsaures Baryum.

In der Mutterlauge der Alkoholfällung verblieben leicht lösliche bromreichere Substitutionsproducte (Dibromäthansulfonsäure?), auf deren Isolirung ich verzichtet habe, da ja der Gang des Processes gezeigt hatte, dass auf diese Weise keine Brompropionsulfonsäure darstellbar ist.

Chlorbrommethansulfonsäure.[1] $CHClBr.SO_3H$.

Die Bildung des Barytsalzes dieser Säure wurde beobachtet, als chloressigsulfonsaurer Baryt mit ungefähr einem Moleküle Brom in gleicher Weise, wie in den vorigen Versuchen mitgetheilt, behandelt wurde. Das Barytsalz krystallisirte in sehr hübschen, glasglänzenden, dünnen Tafeln von rhomboidalem Umrisse, die meist zu lockeren Drusen zusammengelagert und in kaltem Wasser leicht löslich waren.

Analysen:

I. 0·281 Grm. gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·117 Grm. Baryumsulfat = 0·06881 Grm. Baryum.
II. 0·329 Grm. gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0·271 Grm. Baryumsulfat = 0·03726 Grm. Schwefel.

[1] In der Meinung essigsulfonsaures Salz unter den Händen zu haben, habe ich auf das aus den Mutterlaugen der Carbamidessigsulfonsäure stammende Barytsalz Brom einwirken gelassen und so obige Säure erhalten; erst die Analysen des erhaltenen Productes machten mich auf meinen Irrthum aufmerksam und liessen mich in dem vermeintlichen essigsulfonsauren Salze das Salz der Chloressigsulfonsäure erkennen.

III. 0·316 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter nach Piria-Schiff 0·365 Grm. eines Gemenges von Chlor- und Bromsilber nebst 0·007 Grm. Silber, die im molecularen Verhältnisse getheilt 0·0403 Grm. Chlor und 0·0904 Grm. Brom entsprechen.

IV. 0·242 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0·012 Grm. Wasser = 0·0013 Grm Wasserstoff (Kohlenstoffbestimmung verunglückt).

V. 0·583 Grm. gaben 0.095 Grm. Kohlensäure und 0·0315 Grm. Wasser, entsprechend 0·0259 Grm. C und 0·0035 Grm. H.

Für chlorbrommethansulfonsaures Baryum $(CHClBrSO_3)_2Ba$

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_2	24	4·32	—	—	—	—	4·44
H_2	2	0·36	—	—	—	0·55	0·60
Cl_2	71	12·82	—	—	12·75	—	—
Br_2	160	28·88	—	—	28·61	—	—
S_2	64	11·55	—	11·33	—	—	—
O_6	96	17·33	—	—	—	—	—
Ba	137	24·33	24·49	—	—	—	—
Mol. =	554						

Es verläuft demnach die Einwirkung des Broms auf die Chloressigsulfonsäure in, den früheren Beobachtungen bei der Essigsulfonsäure, ganz entsprechender Weise, indem durch den Eintritt des zweiten Halogenatom gleichzeitig Kohlensäure abgespalten wird:

$$CHCl\begin{matrix}SO_3H\\CO_2H\end{matrix} + Br_2 = HBr + CO_2 + CHClBr.SO_3H.$$

Chlormethandisulfonsäure.

Es erübrigt noch, jener Barytsalze Erwähnung zu thun, welche, wie oben bemerkt, als Nebenproducte bei der Darstellung der Chloressigsulfonsäure entstehen und sich in der Mutterlauge des chloressigsulfonsauren Barytes anhäufen.

Diese Mutterlaugen, stark concentrirt, erstarrten beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen, die schon bei oberflächlicher Betrachtung zweierlei Formen erkennen liessen. Die einen Krystalle (*A*) bildeten grössere zu Drusen vereinigte Blättchen, welche in einem Brei feinster, sphärisch angeordneter Nadeln (*B*) eingebettet waren. Da die letzteren Krystalle im Wasser leichter löslich waren, konnte nach einigen Krystallisationen leicht vollständige Trennung bewerkstelligt werden.

Die Krystalle *A* bildeten danach rhombische Blättchen oder dünne Prismen, die gewöhnlich zu morgensternförmigen Drusen zusammengelagert waren; sie waren in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich, leicht dagegen in heissem.

Sie waren chlorhältig, doch schwefelfrei und liessen beim Abrauchen mit Schwefelsäure den charakteristischen Geruch von Chloressigsäure erkennen. Wirklich zeigte die Analyse, dass chloressigsaurer Baryt vorlag.

0·5575 Grm. verloren beim Erhitzen auf 100° 0·030 Grm. Wasser und gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·3785 Grm. Baryumsulfat = 0·22258 Grm. Baryum.

	Berechnet für $(C_2H_2ClO_2)_2Ba+H_2O$	Gefunden
Ba	40·06	39·92%
H_2O	5·26	5·38

Dieses Salz wurde von Reinh. Hoffmann[1] untersucht, aber dessen Formel wahrscheinlich infolge eines Druckfehlers fälschlich zu $(C_2H_2ClO_2)_2Ba+2H_2O$ angegeben,[2] da die von Hoffmann mitgetheilte Barytbestimmung (gef. 39·99, ber. 40·06% Ba) nicht zu dieser, sondern zu der oben gebrachten Zusammensetzung stimmt.

Ich habe übrigens zum Vergleiche aus Chloressigsäure das Barytsalz direct dargestellt und es in allen Stücken mit dem oben erhaltenen übereinstimmend gefunden.

[1] Annal. Chem. Pharm. 102, 10.

[2] Diese Angabe ist auch in Beilstein's Handbuch, 1. Aufl., p. 259 übergegangen, aber in der 2. Aufl., p. 444, bereits richtig gestellt.

0·3915 Grm. verloren bei 100° 0·021 Grm. Wasser und gaben 0·268 Grm. Baryumsulfat = 0·15761 Grm. Baryum.

	Gefunden	Berechnet
Ba	40·25	40·06%
H_2O	5·36	5·26

Das zweite, leichter lösliche Barytsalz (*B*) krystallisirte in äusserst dünnen, langen, seidenglänzenden Nadeln, die besonders schön auftraten, wenn die heisse wässerige Lösung mit Alkohol gemischt und erkalten gelassen wurde. Dabei erstarrte der ganze Inhalt des Becherglases zu kugeligen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Gebilden von oft beträchtlicher Grösse. Abgesaugt und mit etwas starkem Alkohol gewaschen, stellte das Salz einen lockeren Krystallfilz dar, der in seinem Aussehen lebhaft an Caffeïn erinnerte.

Das Salz enthielt Chlor und Schwefel und gab sein Krystallwasser zum Theil schon beim Liegen an trockener Luft ab, wesshalb es schwer hielt, ein constantes Anfangsgewicht zu erhalten.

Analysen.

I. 0·277 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1875 Grm. Baryumsulfat = 0·11026 Grm. Baryum.

II. 0·343 Grm. gaben 0·231 Grm. Baryumsulfat = 0·13585 Grm. Ba.

III. 0·321 Grm. lieferten 0·4282 Grm. Baryumsulfat = 0·05887 Grm. Schwefel.

IV. 0·295 Grm. gaben beim Glühen mit Kalk und Soda etc. 0·118 Grm. AgCl und 0·0057 Grm. Ag, entsprechend 0·03105 Grm. Chlor.

V. 0·320 Grm. gaben 0·2145 Grm. Baryumsulfat = 0·12614 Grm. Baryum.

Diese Zahlen führen zur Formel eines chlormethandisulfonsauren Baryum $CHCl(SO_3)_2Ba$, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C	12	3·47	—	—	—	—	—
H	1	0·30	—	—	—	—	—
Cl	35·5	10·28	—	—	—	10·53	—
S_2	64	18·52	—	—	18·34	—	—
O_6	96	27·78	—	—	—	—	—
Ba	137	39·65	39·80	39·61	—	—	39·42
Mol. =	345·5	100·00					

Im lufttrockenen Zustande enthält das Salz noch vier Moleküle Wasser:

I. 0·4215 Grm., wie es scheint, schon etwas verwitterter Substanz gaben bei 110° 0·070 Grm. Wasser ab.

II. 0·3645 Grm. verloren 0·0615 Grm. Wasser.

III. 0·396 Grm. verloren 0·068 Grm. Wasser.

IV. 0·338 Grm. verloren 0·0575 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
H_2O	17·25%	16·61	16·87	17·26	17·01

Wird das Salz, in Salzsäure gelöst, mit Natriumamalgam behandelt und die Flüssigkeit dann heiss filtrirt, so fällt beim Erkalten methandisulfonsaures Baryum in den charakteristischen, perlmutterglänzenden Blättchen aus. Ein aus heisser Salzsäure umkrystallisirtes Präparat ergab:

0·290 Grm. lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·204 Grm. Baryumsulfat = 0·11997 Grm. Baryum.

	Berechnet für $CH_2(SO_3)_2Ba + H_2O$	Gefunden
Ba	41·64	41·37%

Die aus dem Barytsalz dargestellte freie Chlormethandisulfonsäure bildet einen farblosen Syrup, der bei mehrtägigem Verweilen unter der Luftpumpe zu nadelförmigen Krystallen erstarrt, welche aber so hygroskopisch sind, dass sie an der Luft nach wenigen Minuten wieder zerfliessen.

Silbersalz $CHCl(SO_3Ag)_2$. Dasselbe wurde aus der freien Säure durch Neutralisation mit Silbercarbonat und Einengen im Vacuum in Form blumenkohlartiger, aus feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehender Aggregate erhalten. Beim Kochen der Lösung des Salzes, theilweise auch am Lichte tritt Schwärzung ein.

0·4515 Grm. gaben beim Fällen mit Salzsäure 0·2835 Grm. Chlorsilber und 0·0052 Grm. Silber, entsprechend 0·228595 Grm. Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	50·88	50·63%

Was schliesslich die Bildung der Chlormethandisulfonsäure aus Sulfuryloxychlorid und Chloressigsäure anlangt, so bietet deren Erklärung keine Schwierigkeit, indem ein Überschuss der Chlorsulfonsäure auf bereits gebildete Chloressigsulfonsäure weiter substituirend einwirkt:

$$CHCl\begin{matrix}SO_3H\\CO_2H\end{matrix} + Cl.SO_3H = HCl + CO_2 + CHCl\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}$$

Es ergibt sich hier eine gewisse Analogie mit der Bromeinwirkung, indem auch in diesem Falle der Eintritt einer weiteren, substituirenden Gruppe nur unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung möglich erscheint.

Zur Kenntniss der Sojabohne.

Von **J. Stingl** und **Th. Morawski.**

(Aus dem Laboratorium der Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Mai 1886.)

Eine der interessantesten Früchte ist die Sojabohne, über welche der hochverdiente Gelehrte Haberlandt 1878[1] eine ausführliche Brochure herausgab, welche vielfach anregend auf Landwirthe und Chemiker wirkte.

Im Winter 1879 haben J. Stingl und Frz. Gruber an der Staatsgewerbeschule in Czernowitz ein eingehendes Studium der Sojabohne durchgeführt und die nähere Zusammensetzung dieser Hülsenfrucht untersucht.[2] Eine Publication dieser Arbeit musste leider unterbleiben, da die Beiden andere Lebensstellungen einzunehmen berufen wurden und es aus diesem Grunde nicht zu einer Mittheilung ihrer Versuchsresultate kam.

Zeugenschaft dafür, dass die Genannten schon zu jener Zeit die Bestandtheile der Sojabohne studirten, legt der Umstand ab, dass denselben am 25. Juli 1880 ein Privilegium ad Nr. 11017 ertheilt wurde, für „ein Verfahren der Anwendung der Sojabohne zur Darstellung einer Kunsthefe für Spiritus- und Presshefefabriken und der Anwendung derselben als die Gährung und die Alkoholausbeute beförderndes Mittel".

In der Patentbeschreibung wird gezeigt, dass in der Sojabohne 1. reichliche Mengen vergährbaren Zuckers und 2. ein diastatisches Ferment vorhanden sind, welch' letzteres, so wie die Diastase des Gerstenmalzes, im Stande ist, Stärkemehl zu verzuckern. Auf diesen Thatsachen, wie auf dem grossen

---

[1] Prof. Friedr. Haberlandt: Die Sojabohne, Wien, Gerold 1878.

[2] Zu jener Zeit wurde durch den damaligen Secretär der Handelskammer in Czernowitz, Herrn Mikulicz, der Anbau dieser Bohne in der Bukowina eifrig empfohlen.

Gehalte der Sojabohne an Nährstoffen für die Hefe begründen St. und G. die Anwendbarkeit der Sojabohne für die im Patente angedeuteten Zwecke.

Das reichliche Vorhandensein des diastatischen Fermentes (Enzyms) in der Sojabohne, welches bisher von keinem mit dem Studium derselben beschäftigten Forscher erwähnt wurde und der Gehalt der Sojabohne an Zuckerarten, gab nun Veranlassung, die zur erwähnten Zeit ausgeführten, dann aber unterbrochenen Studien wieder aufzunehmen und nunmehr zu allgemeiner Kenntniss zu bringen.

In der Zwischenzeit erschien die Arbeit über die Sojabohne von Meissl und Becker,[1] deren Veröffentlichung gleichfalls der eigentlichen Ausführung der Arbeit, laut Angabe der Autoren, erst nach längerer Zeit folgte, da die Arbeit auch bereits im Frühjahre 1880 ausgeführt sein soll.

M. und B. legten bei dieser Untersuchung besonderes Gewicht auf das nähere Studium der stickstoffhältigen Bestandtheile der Sojabohne und gingen bei der Ermittlung der Eiweissstoffe nach dem von Ritthausen eingeschlagenen Verfahren vor, welches auf der Behandlung mit sehr verdünnter Kalilauge, von $^1/_{10}\%$ Gehalt, beruht und verglichen die so erhaltenen Resultate mit denjenigen, welche nach Weyl's Methode aus der Behandlung mit 10%iger Kochsalzlösung hervorgehen. Sie fanden hiebei, dass durch die Behandlung mit der verdünnten Kalilauge die Eiweissstoffe keine Veränderung erleiden und dieselben Eigenschaften zeigen, wie jene Proteïnsubstanzen, welche durch die 10%ige Lösung von Kochsalz in Lösung gehen und entkräften hiedurch den Vorwurf, welchen Weyl[2] gegen Ritthausen's Methode aussprach, dass die nach diesem Verfahren mit Kaliwasser erhaltenen Proteïnstoffe nicht mehr dieselben seien, welche ursprünglich in den Samen enthalten sind. Übrigens hat Barbieri[3] bei Untersuchung der Eiweisssubstanzen der Kürbissamen schon im Jahre 1879 nachgewiesen, dass die durch Kaliwasser und durch 10%ige Kochsalzlösung gelösten Eiweissstoffe identisch seien.

[1] Diese Berichte 1883, p. 349.
[2] Zeitschrift für physiol. Chemie. Bd. I, p. 98.
[3] Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 18, p. 102.

St. und Gr. erhielten bei Untersuchung der Eiweissstoffe der Sojabohnen Resultate, welche mit jenen von Meissl und Becker fast vollständig übereinstimmen, nur erhielten sie etwas verschiedene Mengen der einzelnen Eiweisssubstanzen, was übrigens auch durch die Verschiedenheit des zur Untersuchung benützten Samenmateriales erklärlich erscheint.

Als vollständiges Bild der Zusammensetzung der Sojabohne fanden Stingl und Gruber folgendes:

Fettes Öl	18·5%
Eiweiss	34·8
Harz	0·8
Zucker	12·0
Andere im Wasser lösliche stickstofffreie Substanzen	4·7
Pectinkörper	2·4
Cellulose	10·9
Wasser	11·8
Asche	5·4
	101·5%

Die Eiweissstoffe vertheilen sich folgendermassen:

In Wasser lösliche 10·2%	*a)* durch Essigsäure in der Kälte fällbar	2·7%
	b) beim Erhitzen coagulirend	0·4
	c) nicht fällbar, als Eiweiss gerechnet	7·1
In Wasser unlöslich: Pflanzencaseïn		24·6
	Zusammen	34·8%

Zur Bestimmung der gesammten in Wasser löslichen Stickstoffverbindungen wurden 30 Grm. Bohnen mit Wasser extrahirt und das Extract eingedampft; darin wurden 0·4866 Grm. N gefunden, das gibt 3·016 Grm. Eiweiss, entsprechend 10·2%; davon sind, wie oben angegeben 3·1% coagulirbar, der Rest, somit 7·1% nicht coagulirbar. Es sind dies jene stickstoffhältigen Körper, welche auch Meissl und Becker in beträchtlicher Menge antrafen und durch Kupfersulfat in neutraler und alkalischer Flüssigkeit ausfällten.

Diese in Wasser löslichen und nicht coagulirbaren Stickstoffverbindungen der Sojabohne sind es nun, die dadurch ein ganz besonders Interesse gewinnen, dass sie ein sehr wirksames

diastatisches Ferment enthalten. Erinnert man sich einerseits der Darstellungsweise der sogenannten Diastase aus dem wässerigen Extract durch Fällung mit Alkohol nach dem Coaguliren bei 70° C. und andererseits der für die Diastase angegebenen Stickstoffgehalte, so erscheint es als höchst wahrscheinlich, dass diesen in der Sojabohne in grösserer Menge angetroffenen nicht coagulirbaren, eiweissartigen Stoffen die diastatische Kraft dieser Frucht innewohnt.

M. und B., welche mehrere solche Niederschläge untersuchten, fanden, dass dieselben 12·91%, 8·08%, 14·84% N enthielten. Bekanntlich wird auch für die als Diastase bezeichneten Präparate ein viel niedrigerer Stickstoffgehalt angegeben als für die eigentlichen Eiweissstoffe, zum Beispiele 7—8% nach Dubrunfaut.

Ebensowenig wie es beim Gerstenmalz gelungen ist eine reine Diastase, welche als chemisches Individuum gelten könnte, auszuscheiden, ebensowenig ist uns dies bei der Sojabohne möglich gewesen, und wir müssen uns wie dort auf die Schilderung der dem diastatischen Ferment der Sojabohne zukommenden Wirkungen beschränken.

Wenn man einen Stärkekleister bereitet und gemahlene Sojabohne einträgt, sobald die Temperatur auf circa 60° C. gesunken ist und hält jetzt diesen Wärmegrad längere Zeit ein, so kann man beobachten, dass der Stärkekleister dünnflüssiger wird. Eine kleine abfiltrirte Menge zeigt bald die Jodreaction des Erythrodextrins. Selbst wenn man sehr grosse Mengen von Sojabohne anwendet und sie lange Zeit wirken lässt, so verschwindet die rothe Jodreaction nur sehr schwer.

Bei einem Versuche wurden auf 50 Grm. verkleisterter Weizenstärke, etwa in einen Liter Wasser vertheilt, 50 Grm. Sojabohne verwendet und hiebei folgende Farbenreactionen beobachtet:

Nach $^1/_2{}^h$ dunkelweinroth	nach 4^h braunroth.
„ 1 weinroth	„ 6 lichter braunroth
„ $1^1/_2$ „	„ 8 schwach braun.
„ 2 „	

Also selbst nach 8^h war die Jodreaction noch nicht ganz verschwunden.

Es darf aber hieraus nicht geschlossen werden, dass das Verzuckerungsvermögen der Sojabohne ein geringes sei; die später anzuführenden Versuche werden gerade das Gegentheil hievon beweisen. Jedoch unterscheidet sich die diastatische Wirkung der Sojabohne wesentlich von derjenigen des Gerstenmalzes dadurch, dass erstere im Allgemeinen eine kleinere Menge von Stärke verändert, hierbei aber immer relativ viel Zucker bildet, während letzteres eine viel grössere Menge von Stärke zu hydrolisiren im Stande ist, dabei aber relativ mehr Dextrin gibt, wenn das Malz in geringer Menge angewendet wird.

Dass durch die Sojabohne grosse Mengen von Zucker erzeugt werden können, geht aus folgender Reihe von Versuchen hervor.

Diese Maischversuche wurden in der Weise ausgeführt, dass 50 Grm. Stärke (enthalten 42 Grm. wasserfreie Stärke) in etwas weniger als ein Liter Wasser verkleistert und dann auf 60° C. abgekühlt wurden; hierauf erfolgte die Zugabe einer bestimmten Menge von Sojabohne und wurde nun, 1 h lang die Temperatur auf 55—59° C. erhalten, dann aufgekocht, abgekühlt, auf einen Liter Wasser ergänzt, die erforderliche Flüssigkeitsmenge abfiltrirt und die Maltose und der Dextrosewerth bestimmt. In nachstehender Tabelle sind statt der Maltose die entsprechenden Mengen Stärkemehl eingesetzt und ebenso der Dextrosewerth durch das Äquivalent an Stärkemehl ausgedrückt. Die dritte Verticalreihe zeigt an, wie viel Procent des gelösten Stärkemehls in Maltose übergegangen sind. Endlich diene noch zur Erläuterung diese Tabelle, dass die der angewendeten Menge Sojabohne entsprechenden Zuckergehalte in Abzug gebracht wurden.

Grm. Sojabohnen	Grm. Stärke als Maltose *(M)*	Grm. Stärke als Dextrosewerth *(D)*	$\frac{M}{D} \cdot 100$	Anmerkungen
30	24·36	35·21	69·2	rothe Jodreaction.
20	26.52	—	—	—
10	24·04	35·99	66·8	dunkelweinroth mit Jod.

[1] Zu unseren Versuchen diente stets die gelbe Varietät, aber aus verschiedenen Bezugsquellen stammend.

Grm. Sojabohnen	Grm. Stärke als Maltose *(M)*	Grm. Stärke als Dextrosewerth *(D)*	$\frac{M}{D} \cdot 100$	Anmerkungen
10	25·42	28·10	90·4	—
10	23·11	27·64	83·6	—
5	15·58	20·91	74·4	sehr dickflüssig.
5	19·99	—	—	detto.
4	21·80	23·98	90·8	kaum zu filtriren.
4	18·04	—	—	detto.
20	28·80	41·06	70·0	nicht aufgekocht, über Nacht stehen gelassen.
15	23·82	39 24	60·7	detto.
10	29·00	40·02	72 4	detto.

Unter ganz gleichen Umständen mit einem bei 48° R. gedarrten Gerstenmalz ausgeführte Versuche ergaben folgende Resultate:

Grm. Gerstenmalz	Grm. Stärke als Maltose *(M)*	Grm. Stärke als Dextrosewerth *(D)*	$\frac{M}{D} \cdot 100$	Anmerkung
5	29·10	41·54	70·0	ganz dünnflüssig.
1·5	13·00	37·51	34·6	detto.
1·5	18·82	37·28	50·4	detto.
1·5	10·47	30·60	34·0	bei 68° R. gedarrtes Malz.

Endlich wurden auch mit Gerstenrohfrucht[1] zwei derartige Maischversuche mit folgendem Resultate durchgeführt:

Grm. Gerste	Grm. Stärke als Maltose *(M)*	Grm. Stärke als Dextrosewerth *(D)*	$\frac{M}{D} \cdot 100$	Anmerkung
10	12·79	19·14	66·8	sehr dickflüsssig.
20	20·07	31·97	62·7	detto.

[1] Es diente hiezu eine rumänische Gerste, im Sommer 1885 geerntet.

Der Vergleich der ersten und dritten Tabelle zeigt sonach, dass die Sojabohne ein grösseres Verzuckerungsvermögen zeigt als die Gerstenfrucht.

In zwei weiteren Versuchen wurden 100 Grm. Stärke in etwa zwei Liter Wasser verkleistert und dann wieder nach Zusatz von je 1·5 Grm. des bei 42° R. gedärrtem Malzes 1 h lang bei 55—59° C. gemaischt und hierauf aufgekocht. Es ergaben sich in diesen zwei Versuchen folgende Resultate:

	I	II
Grm. Stärke in Maltose umgewandelt	6·408	6·052
„ „ als Dextrosewerth	70·416	71·784
$\frac{M}{D}$.100	9·10	8·40

Dass kleine Mengen von Gerstenmalz sehr bedeutende Mengen von Stärke zu lösen vermögen und Verzuckerungsproducte geben, welche relativ wenig Maltose und viel Dextrin enthalten, ist wohl eine längst bekannte Thatsache und geschah die Durchführung obiger Versuche mit Malz nur zu dem Zwecke, das Verhalten des Gerstenmalzes unter gleichen Umständen mit den für Sojabohne ausgeführten Versuchen zu vergleichen.

Als Resultat obiger Versuche ergibt sich nun, dass bei den Verzuckerungsproducten mit Sojabohne, wenn man von letzterer auch sehr geringe Mengen nimmt, doch immer die Wirkung die ist, dass circa 70% des umgewandelten Stärkemehles in Maltose übergehen und nur etwa 30% lösliche Stärke und Dextrine entstehen und dass sich die Gerstenrohfrucht ganz ähnlich verhielt, aber schwächer wirkt. Hingegen gibt Gerstenmalz, je weniger man dasselbe anwendet, um so dextrinreichere, zuckerärmere Lösungen.

Die verzuckernde Kraft der Sojabohne wurde nun noch nach dem von Kjeldahl angegebenen Verfahren untersucht und hiebei ein überraschend günstiges Resultat erhalten.

25 Grm. Sojabohne, feinst gemahlen, wurden in einem Liter Wasser 6 h lang digerirt, dann abfiltrirt und der Zuckerzuwachs in einer nach Kjeldahl's Vorschrift bereiteten Stärkelösung bestimmt, welche in 200 CC. 0·4368 Grm. Maltose enthielt. Bei diesen Versuchen wurden folgende Resultate erhalten:

CC. Sojabohnen-extract	Grm. Zuckerzu-wachs
1	0·4083
2	0·7968
3	1·2065
4	1·5760
5	1·8711
6	2·0192
8	2·3592
10	2·6512

Bis zu 4 CC. ist der Zuwachs an Zucker der verwendeten Menge Sojaextract nahezu proportional, fällt aber dann rapid. Vergleicht man obige Zahlen mit jenen, welche Kjeldahl für Gerstenmalz erhielt, so erscheinen erstere weitaus günstiger. Kjeldahl erhielt mit Malzextract bedeutend niedrigere Resultate. Als er mit Malzextract 1 : 4 operirte, betrug der Zuckerzuwachs für 0·5 und 1·0 CC. Malzextract 0·35 und 0·69 Grm. Vergleicht man damit, da das Sojabohnenextract zehn Mal so verdünnt war, die mit 5 und 10 CC. dieses Extractes erhaltenen Zuwachse an Zucker, 1·8711 respective 2·6512, so zeigt sich, dass diese letzteren viel grösser sind.

Aus diesen verschiedenartig angestellten Versuchen lässt sich daher der Schluss ziehen, dass das diastatische Ferment der Sojabohne weniger befähigt ist, so wie Gerstenmalz, grosse Mengen von verkleisterter Stärke zu lösen, wohl aber gelöste und in Dextrin umgewandelte Stärke in grosser Menge zu verzuckern.

Als weiteren Beweis für diesen Satz mag noch schliesslich folgender Versuch dienen:

100 Grm. Stärke wurden mit 1·5 Gerstenmalz nach der Verkleisterung in $1^1/_2$ Liter Wasser verflüssigt und hierauf 1^h lang mit 250 CC. Sojabohnenextract (1 : 40), entsprechend 6·25 Grm. Sojabohne, gemaischt, aufgekocht und wieder auf 1·5 Liter gebracht.

Durch Reduction der Fehling'schen Flüssigkeit wurde nun gefunden, dass 53·120 Grm. Stärke in Zucker verwandelt waren und ein Dextrosewerth, entsprechend 80·244 Grm. Stärke resultirte. Wie frühere Versuche ergaben, wurden durch das Malz circa 6·4 Grm. Zucker erzeugt, der Rest war also durch das diastatische Ferment der Sojabohne gebildet, somit durch 1 Grm. Sojabohne 46·72 : 6·25 = 7·47 Grm. und zwar hauptsächlich aus den durch das Gerstenmalz erzeugten Dextrinen. Hingegen hatten in den in der ersten Tabelle aufgeführten mit Sojabohne allein angestellten Maischversuchen zum Beispiel 5 Grm. Sojabohne 19·99 Grm. Zucker erzeugt, also per 1 Grm. Sojabohne direct aus Stärke nur etwa 4 Grm. Zucker.

1000 CC. der bei obigem Versuche erhaltenen Flüssigkeit wurden mit 10 Grm. Hefe zur Gährung angestellt und 23·79 CC. absoluter Alkohol daraus erhalten; sonach hätte die ganze Flüssigkeit 35·685 CC. gegeben; dies entspricht 28·355 Grm. Alkohol, woraus hervorgeht, dass in derselben 58·58 Grm. Zucker vergohren sind.

Da nun die Versuche bei Gerste zeigen, dass die Rohfrucht sich ähnlich verhält, wie die Sojabohne und erst bei der Erzeugung des Malzes jenes diastatische Ferment gebildet wird, welches so bedeutende Mengen von Stärkemehl in lösliche Stärke und Dextrin umzuwandeln vermag, wurde auch eine Partie Sojabohnen zum Keimen gebracht und mit dem erhaltenen Soja-Grünmalz Verzuckerungsversuche angestellt. Aus 25 Grm. Sojabohnen wurden nach siebentägigem Keimen bei 18—20° C. 58 Grm. gekeimter Samen erhalten:

1. 18 Grm. dieser gekeimten Samen (= 7·758 Grm. ungekeimter Sojabohnen) gaben mit 50 Grm. Stärke eine viel dünnflüssigere Maische, in welcher 24·69 Grm. Stärke in Zucker umgewandelt und 33·426 Grm. Stärke als Dextrosewerth enthalten waren. Dies entspricht einem procentischen Verhältniss von $M : D$ von 73·8.

2. In einem zweiten Versuche wurde ein wässeriger Extract der gekeimten Sojabohnen angewendet, entsprechend 3·879 Grm. der ursprünglichen Frucht, also halb soviel, wie im ersten Versuche. Auch hier wurde eine dünnflüssigere Maische erhalten. Diese Maische erhielt 23·25 Grm. Stärke als Zucker und

31·424 Grm. Stärke als Dextrosewerth, woraus wieder das procentische Verhältniss von $M : D$ von 74 hervorgeht.

Es zeigen also diese Versuche, dass durch den Keimprocess auch bei der Sojabohne die diastatische Kraft zunimmt.

Im Anschlusse an vorstehende Mittheilungen über das diastatische Ferment der Sojabohnen sei noch darauf hingewiesen, dass die Samen der Lupine nach den bisherigen Angaben kein Stärkemehl enthalten sollen, sondern statt dessen andere bisher wenig studirte stickstofffreie Extractivstoffe. Es lag die Vermuthung nahe, dass auch die Lupinen ein diastalisches Ferment enthalten mögen, welches die etwa sich bildende Stärke in andere Kohlehydrate umwandelt. Deshalb wurden mit gelber Lupine einige Versuche angestellt, um eventuell das Vorhandensein eines solchen Enzyms nachzuweisen.

50 Grm. Stärkemehl, verkleistert, wurden mit 30 Grm. gemahlenen Lupinensamen 1^h bei 55—59° C. gemaischt, allein ohne nur die geringste Abnahme der Dickflüssigkeit des Kleisters beobachten zu können. Es war nicht möglich, etwas von diesem Kleister abzufiltriren.

Anderseits wurden 25 Grm. Lupine in einem Liter Wasser 6^h digerirt und dann dieses Extract mit einer nach Kjeldahl's Vorschrift dargestellten Stärkelösung untersucht; 20 CC. dieses Extractes gaben hiebei einen Zuwachs von 0·068 Grm. Zucker, also eine sehr geringe Menge.

Somit erscheint die Lupine in dieser Hinsicht nicht der Sojabohne vergleichbar und ist die Gegenwart eines verzuckernd wirkenden Enzyms in der Lupine nicht mit Sicherheit anzunehmen.

Übrigens haben wir noch die interessante Beobachtung hier anzuschliessen, dass auch den Lupinen das Stärkemehl nicht gänzlich fehlt und dass man leicht das Vorhandensein kleiner Mengen von Stärkemehl mit Jod nachweisen kann, wenn man die zerkleinerten Samen mit Äther, Alkohol und Wasser auslaugt. Die Stärkekörnchen erscheinen dann in Form und Grösse jenen der Sojabohne ähnlich.

Bezüglich der stickstofffreien Bestandtheile der Sojabohne ergaben sich Verschiedenheiten gegenüber den Beobachtungen von Meissl und Becker, besonders was die der Gruppe der Kohlehydrate angehörigen Stoffe anbelangt.

Es kann hier nicht unterlassen werden, anzuführen, dass Herr Prof. Tangl von der k. k. Universität in Czernowitz im Jahre 1879 die Gefälligkeit hatte, die Sojabohnen in der Richtung zu untersuchen, ob dieselben, wie bis dahin allgemein angegeben wurde, kein Stärkemehl enthalten, wobei er schon zu jener Zeit constatirte, dass in der Sojabohne thatsächlich Stärkemehl vorkommt, wenn auch in geringer Menge. Auch wir konnten nun diese Thatsache wiederholt in den bei unseren Versuchen benützten Sojabohnen nachweisen, übereinstimmend mit den von Meissl und Becker zuerst publicirten Angaben über das Vorkommen von Stärkemehl in der Sojabohne.

In Bezug auf die übrigen Kohlehydrate differiren aber unsere Beobachtungen mit den Angaben von Meissl und Becker. Nach den Genannten enthält der durch Äther erschöpfte Sojarückstand an stickstofffreien Bestandtheilen „eine kleine Menge reducirenden Zuckers und beiläufig 10% rechts polarisirendes und durch Alkohol fällbares Dextrin".

1880 fand Levallois[1] in der Sojabohne 9—10% einer in Alkohol löslichen Substanz, welche Kupferlösung erst reducirt, wenn sie einige Minuten lang mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser gekocht wurde. Sie steht durch ihre optischen Eigenschaften dem Dextrin nahe, unterscheidet sich aber von demselben durch die Schnelligkeit, mit welcher sie in Glycose übergeht. Im folgenden Jahre[2] kommt Levallois auf diese zuckerartige Substanz zurück und hebt besonders hervor, dass dieser Zucker mit Hefe angesetzt, leicht vergährt. Unsere neuerlichen Versuche bestätigen diese Wahrnehmungen, zeigen, dass die Menge des Dextrins nur gering sein kann und dass die Hauptmenge der für Dextrin gehaltenen Substanz aus nicht reducirenden vergährbaren Zuckerarten besteht.

Dies geht aus folgenden Versuchen hervor:

[1] Comptes rendues 90. 1293.

[2] Comptes rendues 93. 281.

50 Grm. Sojabohnen zu einem Liter gelöst, bildeten ein Extract, in welchem durch directe Reduction mit Fehling'scher Flüssigkeit 1·06 Grm. reducirenden Zuckers (als Maltose berechnet) gefunden wurde. Nach der Inversion mit Salzsäure wurde für obige Flüssigkeit ein Dextrosewerth, entsprechend 6·05 Grm. eines Kohlehydrates von der Formel $3C_6H_{10}O_5$ gefunden; daraus würde sich ergeben: 2·12% Maltose und 12·1% $C_6H_{10}O_5$ als Dextrose äquivalent.

In einer anderen Sorte von Sojabohnen wurde ebenso gefunden 1·63% Maltose und 12·13% $C_6H_{10}O_5$.

Darnach könnten wohl etwa 10% Dextrin in der Sojabohne enthalten sein; dass dies aber nicht der Fall ist, geht aus folgenden weiteren Versuchen hervor.

100 Grm. feingemahlener Sojabohnen wurden 6^h lang mit einem Liter Wasser digeriert; hierauf 100 CC. mit 3 Grm. Hefe angesetzt und vergähren gelassen. Nach beendeter Gährung wurde der Kohlensäureverlust bestimmt und daraus der vergohrene Zucker berechnet (46·6 Theile CO_2 = 100 Theile Zucker). Durch diesen Versuch wurden 11·4% vergährbarer Zucker aufgefunden.

Ein zweiter, mit einer anderen Partie Sojabohnen in gleicher Weise durchgeführter Versuch, ergab 11·6% Zucker.

Endlich wurden 500 CC. obiger Flüssigkeit mit 10 Grm. Hefe zur Gährung angestellt und nach beendeter Gährung der entstandene Alkohol abdestillirt und bestimmt; durch diesen Versuch (nach Pasteur 48·4 Theile Alkohol = 100 Theile Zucker gesetzt) wurde für die Sojabohne ein Gehalt von 11·85% vergährbarem Zucker aufgefunden. Diese Zuckermengen, im Mittel = 11·5% gesetzt, stimmen also nahezu mit der Zuckermenge, welche durch Inversion und Reduction gefunden wurde, wo übereinstimmende Versuche zu etwa 12% führten.

Es könnte nun noch der Einwurf gemacht werden, dass die Sojabohne grössere Mengen vergährbarer Dextrine enthält, da doch nachgewiesen wurde, dass unter Umständen auch Dextrine vergähren können, insbesondere bei Gegenwart eines diastatischen Fermentes, und ein solches ist ja nach den früher angeführten Beobachtungen thatsächlich in der Sojabohne enthalten.

Wären nun wirklich Dextrine im wässerigen Extracte der Sojabohne enthalten, so müsste es gelingen, sie entweder durch das diastatische Ferment der Sojabohne oder durch Malzextract bei Maischtemperatur in Maltose umzuwandeln und durch das hiebei zunehmende Reductionsvermögen nachzuweisen.

Um dies zu untersuchen, wurden folgende Versuche gemacht:

50 Grm. Sojabohne wurden in etwa einem Liter Wasser von 57° C. vertheilt, 1^h lang bei Temperaturen zwischen 55 und 59° C. erhalten, hierauf aufgekocht und zu einem Liter ergänzt. Durch Reduction mit Fehling'scher Flüssigkeit wurden 2·19% Maltose gefunden, sonach kaum mehr als ursprünglich im wässerigen Extract der Sojabohne nachgewiesen werden kann.

In einem zweiten Versuche wurden 50 Grm. Sojabohnen mit einem Liter Wasser zusammengebracht und nach sechsstündigem Digeriren 100 CC. auf 57° C. erwärmt und mit 10 CC. Malzextract (1 : 40) 1^h lang bei dieser Temperatur erhalten; nun aufgekocht, zu 250 CC. ergänzt und mit Fehling'scher Flüssigkeit untersucht. 25 CC. dieser Flüssigkeit gaben 0·126 Grm. Cu, entsprechend 0·0111 Grm. Maltose; 100 CC. der mit Malzextract behandelten Flüssigkeit enthielten somit 0·111 Grm. Maltose, herrührend von 5 Grm. Sojabohne; daraus berechnen sich 2·22%.

Es hat also weder das diastatische Ferment der Sojabohne, noch jenes des Malzes eine bemerkenswerthe Erhöhung des Reductionsvermögens bewirkt und kann daher mit Bestimmtheit geschlossen werden, dass die Sojabohne nur ganz unbedeutende Mengen von Dextrin enthalten kann.

Welcher Art nun die vergährbaren Kohlehydrate der Sojabohne sind, konnten wir bisher nicht mit Sicherheit feststellen, jedoch wurden zur Lösung dieser Frage zahlreiche Daten gesammelt. Durch Behandlung der entfetteten Sojabohnen mit 80%igem Alkohol und Verdampfen desselben wurde eine braune, amorphe Masse erhalten, welche wasserfrei 17·14% vom Gewicht der Sojabohnen betrug; diese Masse wurde in Wasser gelöst, wobei eine kleine Menge eines harzigen Körpers ungelöst zurückblieb, die Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt, abfiltrirt, das Filtrat mit H_2S zersetzt und mit Blutkohle entfärbt. Die Lösung bräunt sich wieder stärker beim Abdampfen und enthält viel

Asche. Der Abdampfrückstand beträgt nun 15·2%, wasser- und aschenfrei 12% vom Gewicht der Sojabohne, was mit den auf anderen Wegen gefundenen Zuckermengen ziemlich übereinstimmt.

Zur Gewinnung des Zuckers der Sojabohne wurde auch in folgender Weise vorgegangen. Der Abdampfrückstand des alkoholischen Extractes wurde in Wasser gelöst und mit $Ba(OH)_2$ versetzt, abfiltrirt vom entstandenen Niederschlage und im Filtrate durch CO_2 der überschüssige Baryt entfernt, hierauf auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit 95%igem Alkohol wiederholt behandelt; hiebei wurden mehrere Partien des Zuckers erhalten, welche aber meist als gummöse Massen eintrockneten. Nur in einer Fraction wurde deutliche Krystallisation erhalten, allein auch diese Partie muss als ein Gemenge mindestens zweier Körper betrachtet werden, da wieder ein grosser Theil davon gummiartig vertrocknete.

Beim Trocknen des nach dem ersten Verfahren dargestellten Zuckers beobachtet man auch eine leichte Zersetzlichkeit; bei 110° zersetzt sich die Masse bereits unter dunkler Verfärbung. Zur Analyse wurde daher eine Substanz im Vacuo über H_2SO_4 getrocknet.

In zwei Analysen wurden gefunden, auf aschenfreie Substanz berechnet:

	I	II	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$
C.....	42·68	42·60	42·10
H.....	6·69	6·60	6·43

Die Zucker enthielten noch 4·09, respective 3·04% Asche; es ist also sehr schwer sie rein zu erhalten.

Vermuthlich besteht das Gemenge von Zuckern, welches in der Sojabohne enthalten ist, zum Theil aus Maltose und Rohrzucker, jedenfalls ist aber noch eine andere Zuckerart zugegen, da Levallois durch Behandlung mit Salpetersäure auch Schleimsäure erhielt. Levallois fand ein Rechtsdrehungsvermögen von 115° und nach der Inversion nur mehr 35°.

In einer Partie, welche selbst im 95%igen Alkohol sich leicht löste, fanden wir ein specifisches Drehungsvermögen von 102° und nach der Inversion (nach Clerget) nur noch 14·5°.

Diese bedeutende Abnahme der Rechtsdrehung nach der Inversion führt zur Vermuthung, dass dann in der invertirten Flüssigkeit links- und rechtsdrehende Zuckerarten enthalten seien. Übrigens gaben die durch successive Behandlung des Abdampfrückstandes mit Alkohol erhaltenen Fractionen sehr verschiedene Rotationen.

Wir behalten uns vor, das Studium dieser Zucker noch zum Gegenstande einer weiteren Untersuchung zu machen.

Zum Schlusse unserer Mittheilungen über die Sojabohne fassen wir die wichtigsten Resultate unserer Versuche in folgenden Sätzen zusammen:

1. In der Sojabohne ist ein sehr wirksames diastatisches Ferment vorhanden, durch welches die Sojabohne in Bezug auf verzuckernde Kraft, jede bisher bekannte Rohfrucht übertrifft

2. Das diastatische Ferment der Sojabohne verwandelt, auch wenn die Sojabohne in kleinen Mengen angewendet wird, etwa zwei Drittel des umgewandelten Stärkemehles in Zucker und etwa ein Drittel in Dextrine. Es ist in dieser Beziehung dem diastatischen Fermente der Gerstenrohfrucht ähnlich und unterscheidet sich, wie dieses von dem Enzym des Gerstenmalzes, welch letzteres umsomehr Dextrine und umsoweniger Zucker bildet, je kleiner die Menge des Malzes im Vergleiche zur Stärkemenge ist, auf welche dasselbe einwirken soll.

3. Die Sojabohnen enthalten nur sehr geringe Mengen von Dextrin; die für Dextrin gehaltenen Extractivstoffe sind ein Gemenge verschiedener Zuckerarten, welche in der Menge von etwa 12% in der Sojabohne vorkommen und durch leichte Vergährbarkeit ausgezeichnet sind.

4. Das Vorhandensein des kräftig wirkenden diastatischen Fermentes kann auch als Erklärungsgrund betrachtet werden für den geringen Gehalt der Sojabohne an Stärkemehl und für das Vorkommen des letzteren in so kleinen Körnern, dass die grössten, wie Meissl und Becker angeben, die Bruchstücke der Reisstärke an Grösse nicht erreichen.

Über die Einwirkung von Acetessigäther und Acetondicarbonsäuren-Ester auf Hydrazoverbindungen.

Von Prof. Dr. **Hugo v. Perger.**

(Aus dem k. k. Laboratorium für chem. Technologie in Reichenberg.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Mai 1886.)

In seiner classischen Arbeit: „Über die Hydrazinverbindungen[1] spricht Emil Fischer aus, dass er den Namen „Hydrazine" wählte, um an das älteste Glied dieser Gruppe, das Hydrazobenzol, zu erinnern;[2] in dem Capitel über die secundären aromatischen Hydrazine begründete er die Existenz zweier isomerer Reihen der secundären Hydrazine, deren Entstehung sich durch die symetrische oder asymetrische Substitution zweier Wasserstoffe der Verbindung $NH_2—NH_2$ erklärt.

Im Hydrazobenzol und seinen Homologen liegen nach E. Fischer bereits die symetrischen Substitutionsproducte des Phenylhydrazins vor,[3] welche sich von den asymetrischen Isomerien durch die leichte Überführbarkeit in Azoverbindungen, durch die Umlagerung zu Abkömmlingen des Diphenyls unterscheiden.

Während Hydrazobenzol durch Oxydationsmittel leicht und glatt in Azobenzol übergeht, liefert das Diphenylhydrazin bei gleichen Verhältnissen unter Stickstoffentwicklung, Diphenylamin und blauviolette Farbstoffe von complicirter Zusammensetzung[4]. Durch starke Mineralsäuren geht das Hydrazobenzol bekanntlich leicht in Benzidin über, während die asymetrische Isomerie beständige Salze bildet.

Am auffallendsten charakterisiren sich die isomeren Reihen durch ihr differentes Verhalten gegen salpetrige Säure; nach

---

[1] Liebig's Annalen, Bd. 190, S. 67.

[2] Daselbst, Bd. 190, S. 70.

[3] Daselbst, Bd. 190, S. 146.

[4] Daselbst, Bd. 190, S. 181.

A. Baeyer's Angaben[1] entsteht aus dem Hydrozobenzol eine Nitrosoverbindung, während aus dem Diphenylhydrazin sich neben Stickoxydul Diphenylnitrosamin bildet.[2]

Das Hydrazobenzol ist somit das erst bekannte, secundäre, aromatische Hydrazin der symetrischen Reihe, welcher auch das später von E. Fischer beschriebene, mit dem Äthylphenylhydrazin isomere Hydrazophenyläthyl angehört, das als gemischtes Hydrazin, zwischen den aromatischen und den Hydrazinen der Fettkörper stehend, besonderes Interesse bietet.[3] Lud. Knorr's schöne Arbeit „Über die Einwirkung von Acetessigäther auf Phenylhydrazin"[4] führte zur Auffindung der heute schon technisch verwendeten Chinizinderivate. Da es L. Knorr nicht gelang, aus den secundären Hydrazinen der asymetrischen Reihe alkylirte Chinizinabkömmlinge zu gewinnen,[5] so entschied er sich für die Methyloxychinizin-Formel, welche die Condensation des Phenylhydrazins mit Acetessigäther derart erklärt, dass je ein Wasserstoff der Amid- und Imidgruppe des Hydrazins mit dem Ketonsauerstoff des Esters Wasser bildet. In der dritten Mittheilung L. Knorr's über die Constitution der Chinizinderivate[6] führt derselbe an, dass secundäre Hydrazine mit Acetessigäther Körper geben, welche keine Chinizinabkömmlinge seien, deren Eigenschaften er demnächst beschreiben werde.

Schon E. Fischer weist auf die Schwierigkeiten hin, den Wasserstoff der Imidgruppen im Hydrazobenzol ohne tiefgehende Veränderung des Körpers durch Alkylradicale etc. zu ersetzen.[7]

Dass ein Ersatz dieser Wasserstoffe ohne Veränderung der Natur des Hydrazobenzols möglich ist, erweist nicht nur die von A. Baeyer entdeckte Nitrosoverbindung, sondern auch das von Schmidt und Schulz[8] dargestellte Diacetylhydrazobenzol. Da L. Knorr in seiner Mittheilung über die Constitution der Chinizin-

---

1 Berichte d. d. chem. Gesellsch. Bd. II, Seite 181.
2 Annal. der Chemie, Bd. 190, S. 181.
3 Daselbst. Bd. 199, S. 281.
4 Ber. der d. chem. Gesellschaft, XVI, S. 2597.
5 Ber. der d. chem. Gesellschaft, XVII, S. 547.
6 Daselbst, XVII, 2034.
7 Annal. d. Chem., Bd. 190, S. 68.
8 Annal. d. Chem., Bd. 207, S. 327.

abkömmlinge ganz allgemein ausspricht, dass aus secundären Hydrazinen mit Acetessigäther keine Chinizine entstehen, so konnte es kaum fraglich bleiben, dass er beide isomeren Reihen der Reaction unterzogen hatte.

Dennoch schien es sehr wahrscheinlich, dass — die Richtigkeit der heute für das Hydrazobenzol geltenden Constitution vorausgesetzt — ein symmetrisches secundäres Hydrazin, wenn L. Knorr's Auffassung des Methyloxychinizins begründet ist, mit Ketonsäure-Estern Chinizinderivate bilden müsse. Der Sauerstoff des Carbonyls im Acetessigäther kann mit dem in den symmetrischen secundären Hydrazinen vorhandenen, an je ein Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffen Wasser bilden und die Molekülreste zum Chinizinderivat condensiren. Aus dem Hydrazobenzol würde derart das Az—Phenyl—Py 1 Methyl—3 Oxychinizin entstehen.

Die dem Antipyrin homologe Verbindung würde dann aber auch zu erhalten sein nach jenem Verfahren, welches in der Patentschrift der Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning: „Darstellung von Oxychinolin respective Oxychinizinderivaten durch Einwirkung von Acetoncarbonsäure-Estern auf Amine, respective Hydrazine" niedergelegt ist.[1]

Nach mancherlei vergeblichen Versuchen gelang es, die Richtigkeit der Voraussetzung und damit L. Knorr's Formulirung der Chinizinderivate experimentell zu erweisen. Im Nachstehenden seien die bisher gewonnenen Resultate aufgeführt.

I. Hydrazobenzol und Acetessigäther.

Reines, auf bekannte Weise mit Zinkstaub und Ätznatron aus Azobenzol dargestelltes Hydrazobenzol wurde mit selbst erzeugten rectificirtem Acetessigäther gemengt; es tritt keine wahrnehmbare Temperaturerhöhung ein (wenigstens bei kleinen Mengen), ebenso wurde keine Wasserbildung beobachtet. Erhitzt man aber das Gemenge längere Zeit, so färbt sich die Reactionsmasse braun, es entsteht Azobenzol, während ein Theil des Hydrazobenzol unverändert bleibt; zugleich bildet sich unter Gasentwicklung und Destillation von Alkohol ein in kochendem Wasser

[1] Chem. Centralblatt, Dritte Folge, XVI. Jahrg., S. 747.

löslicher, beim Erkalten der Lösung in monoklinen Prismen krystallisirender Körper in nicht unbedeutenden Mengen.

Als Hauptproduct der Reaction tritt derselbe auf, wenn auf 1 Molekül Hydrazobenzol 1·5—2 Moleküle Acetessigäther verwendet werden und das Gemenge 4—5^h auf 120° C. erhitzt wird.

Nach dem Erkalten erstarrt dann die Schmelze krystallinisch, besonders leicht, wenn mit einem Glasstabe gerieben wird. Zur Isolirung dieses neuen Körpers hat sich am besten bisher die Methode bewährt, dass man die Schmelze mit verdünnter Salzsäure wiederholt auskocht, wobei Azobenzol und harzartige Producte in kleiner Menge zurückbleiben, während aus den unangegriffenen Hydrazobenzol, Benzidin und Diphenylin entstehen.

Aus den heissen Filtraten krystallisirt der Körper theilweise aus, fast vollständig kann man ihn durch Neutralisation mit Ammoniak ausscheiden. Die erhaltene Fällung wird nun mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, wodurch die Hauptmenge des Benzidins, als Sulphat, ungelöst bleibt; aus der erkaltenden Lösung krystallisirt in schwach gefärbten Krystallen der Körper aus, der durch Trocknen, Waschen oder Umkrystallisiren mit Äther und wiederholtes Krystallisiren aus siedendem Wasser in weissen, schönen Nadeln erhalten wird, deren Schmelzpunkt bei 122° C. liegt.

Die Substanz ist in Wasser von 22° C. nur wenig löslich (0·048%). Alkohol löst dieselbe leicht auf, ebenso Essigäther, Eisessig, Aceton; Äther und Petroleumäther (80—100° C.) lösen bei gewöhnlicher Temperatur wenig. Aus Benzol- und Ätherlösungen lassen sich schöne Krystalle des Körpers gewinnen. Derselbe unterscheidet sich vom Benzidin, Diphenylin, dadurch, dass die essigsaure Lösung durch Kaliumbichromatlösung nicht verändert wird, während bekanntlich Benzidin und Diphenylin, die von Paul Julius angegebene Reaction hervorrufen.[1]

Eine alkoholische Lösung von Benzidin wird durch Zusatz von Bromwasser blau, während die alkoholische Lösung des Körpers sich nur wenig dunkler färbt. Die von Claus und Riesler[2] angegebene Reaction für Benzidin tritt nicht auf.

---

[1] Chem. Centralblatt, Dritte Folge, XV. Jahrg., S. 535.

[2] Ber. der d. chem. Gesellschaft, XIV., 82.

Die vorliegende Substanz zeigt die Eigenschaften einer schwachen Base; übergiesst man dieselbe mit wenig concentrirter Salzsäure und rührt das Gemenge um, so tritt Lösung ein, nach kurzer Zeit erstarrt die Masse unter Wärmeentwicklung zu einem Krystallbrei; es entsteht ein Salz, welches sich jedoch beim Versetzen mit Wasser, leicht beim Kochen und Krystallisiren zersetzt. Ähnlich verhält sich concentrirte Schwefelsäure.

Die alkoholische Lösung des Körpers wird durch Eisenchloridlösung genau ebenso gefärbt wie Antipyrinlösung. Versetzt man die verdünnte salzsaure Lösung mit einem Körnchen Natriumnitrit, so tritt nicht jene prächtige Reaction ein, wie sie das Antipyrin zeigt, wohl aber färbt sich die Lösung schwach grünlich und es scheiden sich gelbgrünlich gefärbte Flocken aus.

Wird der Körper in wenig concentrirter Salzsäure gelöst, diese Lösung mit Alkohol von 20 Procent zur klaren Lösung verdünnt und mit der stöchiometrischen Menge von Nitrit versetzt, so scheidet sich eine gelblichgrüne Masse aus, welche allmälig erstarrt. Sowie Isonitrosoantipyrin mit phenolhaltiger, concentrirter Schwefelsäure sich dunkelgrün färbt, so verändert sich auch die Lösung dieses Reactionsproductes durch phenolhältige Schwefelsäure und tritt dunkelgrüne Färbung ein. Dieses Product der Einwirkung von Natriumnitrit wurde bis jetzt nicht weiter untersucht.

Der Körper gibt in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid versetzt, ein Platindoppelsalz, welches aus stark salzsaurer alkoholischer Lösung krystallisirt erhalten wird.

Die Analyse des reinen krystallisirten Platindoppelsalzes ergab:[1]

Gefunden	Berechnet für $(C_{16}H_{14}N_2O)_2(ClH)_2 + PtCl_4$
21·687% Pt.	21·635% Pt.

Der Körper ist demnach eine einsäurige Base.

Die elementaranalytische Untersuchung ergab folgende Resultate:

[1] Am leichtesten gewinnt man die reine Verbindung, wenn man mit Platinchlorid fractionirt fällt und die zweite Fällungspartie aus Salzsäure und Alkohol krystallisirt. Im anderen Falle erhält man meist etwas geringere Zahlen (21·25%, 21·3%, 21·19% Pt.).

I. 0·1874 Grm. Substanz gaben 0·1443 Grm. Kohlenstoff und 0·01031 Wasserstoff.

II. 0·2197 Grm. Substanz gaben 0·1688 Grm. Kohlenstoff und 0·01194 Wasserstoff.

III. 0·2882 Grm. Substanz gaben bei 11° C. und 720·25 Mm. B. 28·4 CC. Stickstoff.

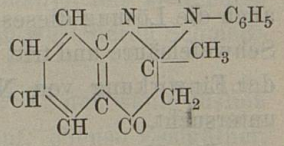
IV. 0·2818 Grm. Substanz gaben bei 8° C. und 730·5 Mm. B. 27·8 CC. Stickstoff.

somit:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$
C.....	77 %	76·83%	76·8%
H.....	5·505	5·43	5·6
N.....	11·12	11·44	11·2
O.....	—	—	6·4

Diese bisher gewonnenen Resultate begründen die Ansicht, dass durch Einwirkung von Acetessigäther auf Hydrazobenzol der Körper $C_{16}H_{14}N_2O$ entsteht, der als

Az-Phenyl-Py 1-Methyl-3 Oxychinizin =



zu bezeichnen ist.

II. Hydrazobenzol und Acetondicarbonsäureäthyläther.

Wird Acetondicarbonsäureäthyläther, der nach den Angaben seines Entdeckers v. Pechmann[1] dargestellt wurde (2 Moleküle) mit 1 Molekül Hydrazobenzol gemengt und im Ölbade bei 120° C. die Mischung 3—4 Stunden erhitzt, so erhält man eine ölige, braune Masse; diese wird mit Natronlauge verseift und so lange erwärmt, bis die Entwicklung von Alkohol aufhört. Die erhaltene braune Schmelze krystallisirt nach längerem Stehen; sie wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die harzartig sich ausscheidende Masse gibt — für sich im Ölbade erhitzt — unter Entwicklung von Kohlensäure ein Gemenge,

[1] Berichte d. d. chem. Gesellschaft, XVII, S. 2543.

aus welchem sich mit verdünnter Salzsäure nach Auskochen und vorsichtigem Abstumpfen der freien Säure mit Ammoniak, Krystallnadeln gewinnen lassen, welche auf gleiche Weise gereinigt, wie das Product aus Hydrazobenzol und Acetessigäther in ihren Eigenschaften ganz dem Az-Phenyl-Py1-Methyl-3 Oxychinizin gleichen.

Dieselben sind gleich schwer in kaltem Wasser löslich, zeigen dieselbe Krystallisation, besitzen den Schmelzpunkt 122° C. und geben alle früher angeführten Reactionen. Eine durchgeführte Stickstoffbestimmung ergab: aus 0·2693 Substanz 27·2 CC. Stickstoff bei 721 Mm. B. und 16° C. Temperatur; daraus berechnen sich 11·15% N. statt 11·2% N.

Genau so, wie also das Methyloxychinizin aus Phenylhydrazin und Acetessigäther nach der Angabe von L. Knorr sich bildet, wie nach der Patentschrift der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, aus Phenylhydrazin und Acetondicarbonsäureäthyläther erst der Äthyläther der Methyloxychinizincarbonsäure entsteht, welcher durch Verseifung in das Natronsalz dieser Säure umwandelt und durch Abspaltung von Kohlensäure in das Methyloxychinizin übergeführt wird; ebenso lässt sich aus Hydrazobenzol und Acetessigäther das dem Antipyrin homologe Phenylmethyloxychinizin erzeugen, welches auch bei Einwirkung von Acetondicarbonsäure-Äther auf Hydrazobenzol unter gleichen Reactionsbedingungen sich bildet, die für das Methyloxychinizin massgebend sind.

Die aus diesen Versuchen sich ergebenden Resultate lassen erwarten, dass es gelingen werde, aus Derivaten und Homologen des Hydrazobenzols durch Condensation mit Acetessigäther, Acetondicarbonsäuren-Ester u. s. w. zu einer Reihe von Abkömmlingen des Chinizins zu gelangen, und möchte ich mir die diesbezüglichen Versuche vorbehalten, über welche ich weiterhin berichten werde.

Meinem Privatassistenten Herrn Joseph Spilka, der mich bei den Versuchen in ausgezeichneter Weise unterstützte, spreche ich hiermit meine vollste Anerkennung aus.

Zwei neue Zuckerreactionen.

Von Dr. **Hans Molisch,**

Privatdocenten an der Wiener Universität.

(Arbeiten des pflanzenphysiologischen Institutes der k. k. Wiener Universität XXXIII.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Mai 1886.)

Die hervorragende Rolle, welche der Zucker im Stoffwechsel der Pflanze und des Thieres spielt, lässt es wünschenswerth erscheinen, durch einfache Mittel geringe Mengen dieses Stoffes leicht und sicher nachweisen zu können.

Die heute allgemein üblichen Zuckerreactionen (Trommer'sche, Fehling'sche, Böttger'sche Probe etc.) besitzen bekanntlich in vielen Fällen leider nicht jenen Grad von Sicherheit und Schärfe, welchen man von einer exacten Reaction zu fordern berechtigt ist.

Unter diesen Umständen dürften zwei neue Zuckerreactionen, die ich gelegentlich mikrochemischer Untersuchungen im pflanzenphysiologischen Institut der Wiener Universität aufgefunden habe, nicht unwillkommen sein.

I.

Zuckerreaction mit α Naphtol und Schwefelsäure.

Wird eine Zuckerlösung mit den eben genannten Stoffen versetzt, so nimmt dieselbe eine tief violette Färbung (mit einem Stich ins Purpurne) an. Es empfiehlt sich hiebei in folgender Weise zu verfahren.

Eine kleine Probe, etwa $^1/_2$—1 cm^3 der zu prüfenden Flüssigkeit wird in der Eprouvette mit zwei Tropfen einer 15—20% alkoholischen α-Naphtollösung versetzt und geschüttelt. Dabei trübt sich, da etwas α-Naphtol aus der Lösung herausfällt, die

Flüssigkeit. Giesst man hierauf [1] concentrirte Schwefelsäure im Überschuss (ebensoviel oder doppelt soviel, als Flüssigkeit vorhanden ist) dazu und schüttelt rasch, so nimmt die Probe bei Gegenwart von Zucker momentan die oben angegebene Färbung an. Nachherige Verdünnung mit Wasser veranlasst die Abscheidung eines blauvioletten Niederschlages, welcher sich in Alkohol, Äther mit gelblicher, in Kalilauge mit goldgelber Farbe auflöst und in Ammoniak zu gelblichbraunen Tröpfchen zerfliesst.

Unsere Reaction deutet nicht auf eine bestimmte Zuckerart, sondern auf Zucker überhaupt. Ich erhielt die Reaction mit Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker und Maltose (dagegen nicht mit Inosit, Mannit, Melampyrit, Quercit).

Da bei Behandlung von Kohlehydraten und Glykosiden mit Schwefelsäure fast momentan Zucker entsteht, so geben die genannten Körper gleichfalls die Reaction, entweder gleich oder nach ganz kurzer Zeit. Erhält man daher mit irgend einer Flüssigkeit unter den obigen Verhältnissen die Violettfärbung, so muss man schliessen, dass entweder Zucker oder ein Körper da war, der unter der Einwirkung der Schwefelsäure Zucker lieferte. Zu diesen Stoffen gehören aber die Kohlehydrate und Glykoside. [2] Sie geben in der Eprouvette, wofern Schwefelsäure im Überschuss hinzugefügt wird, so prachtvolle Violettfärbung, dass man unwillkürlich auf die Vermuthung kommt, nicht bloss der aus den Kohlehydraten hervorgehende Zucker, sondern die Kohlehydrate als solche geben die Reaction. Es ist nicht schwer, sich mit Zuhilfenahme des Mikroskops von der Unrichtigkeit dieser Vermuthung zu überzeugen.

Etwas Kartoffelstärke mit einem Tropfen α-Naphtol und sodann mit 2—3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf dem Objectträger betupft, färbt sich anfänglich gar nicht, nach 10—30 Minuten rothviolett. Unter Mikroskop erscheint die Stärke farb-

[1] Es ist nothwendig, die angegebene Reihenfolge im Hinzufügen der Reagentien stets zu beachten, da beispielsweise dann, wenn zuerst α-Naphtol und SO_4H_2 gemengt werden und hierauf der Zucker hinzugefügt wird, die Reaction weniger schön oder falls α-Naphtol und SO_4H_2 längere Zeit auf einander wirkten, gar nicht mehr eintritt.

[2] Auffallender Weise gibt das Indican die Reaction nicht. Es scheint demnach das unter dem Einfluss der Säure entstehende Indiglucin sich anders zu verhalten als die Zuckerarten.

los, die umgebende Flüssigkeit aber gefärbt. Würde die Stärke als solche die Reaction geben, dann müsste sich wohl vor Allem das Stärkekorn (beziehungsweise die darin steckende Cellulose und Granulose) zuerst und intensiv färben — dies ist jedoch nicht der Fall, offenbar weil erst der aus der Stärke hervorgehende Traubenzucker die Reaction bedingt.

Da die Entstehung des letzteren unter den gegebenen Verhältnissen nicht momentan erfolgt, so tritt auch die Reaction erst nach einiger Zeit auf. Dieselbe kann jedoch augenblicklich durch gelindes Erwärmen ober der Flamme hervorgerufen werden. Zweifellos ist es auch die bei der Vermischung von ziemlich viel Schwefelsäure mit Wasser auftretende Wärme, welche in der Eprouvette die augenblickliche Entstehung des Zuckers und somit das sofortige Eintreten der Reaction hervorruft.

Ebenso wie die Stärke verhalten sich unter den angegebenen Bedingungen bei mikroskopischer Betrachtung auch Baumwolle [1] (Cellulose), arabisches Gummi, Dextrin, Lichenin, Glykogen, ferner Glykoside, z. B. Amygdalin, Aesculin etc.

Dagegen verhält sich Inulin unter Mikroskop genau so wie Zucker, es färbt sich momentan so schön, dass ich nicht zu entscheiden vermag, ob Inulin die Reaction direct oder indirect gibt.

Um mich zu überzeugen, ob — abgesehen von den Kohlehydraten und Glykosiden — unsere Reaction nur dem Zucker eigenthümlich ist, prüfte ich fast aus jeder organischen Körpergruppe (Alkohole, organische Säuren, Fette, Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, Phenole, aromatische Alkohole und Aldehyde, aromatische Säuren, ätherische Öle, Harze, Alkaloide, Eiweisskörper und Amidverbindungen) stets mehrere chemische Individuen, allein ich bekam niemals die Reaction. [2]

---

[1] A. Ihl veröffentlichte in der Chemikerzeitung 1885, pag. 266, unter dem Titel: „Über neue empfindliche Holzstoff- und Cellulosereagentien" auch die kurze Notiz, dass α-Naphtol und Schwefelsäure eine Reagenz auf Cellulose sei. Aus meinen Untersuchungen geht jedoch hervor, dass α-Naphtol + SO_4H_2 kein Cellulose- sondern ein Zuckerreagenz ist, und dass die Cellulose ebenso wie alle anderen Kohlenhydrate die Reaction erst nach ihrer Verzuckerung, also indirect geben.

[2] Eine Ausnahme schien Vanillin zu machen. α-Naphtol und Schwefelsäure, mit Vanillin zusammengebracht, geben dieselbe Färbung wie Zucker, allein die Reaction ist doch eine ganz andere, da der auf Zusatz von Wasser

An Empfindlichkeit übertrifft die Reaction die Trommer'sche und Fehling'sche Probe bei Weitem. Worm, Müller und J. Hagen [1] konnten beim Kochen — und dies stimmt auch ungefähr mit meinen Beobachtungen überein — mit Trommer's Probe noch 0·0025%, mit Fehling'scher Flüssigkeit noch 0·0008% Zucker nachweisen, während ich mit α-Naphtol und Schwefelsäure (ohne Erwärmen) bequem noch 0·00001% Zucker auffinden konnte.

II.

Zuckerreaction mit Thymol und Schwefelsäure.

Eine kleine Probe einer Zuckerlösung mit zwei Tropfen einer alkoh. 15—20% Thymollösung und überschüssiger concentrirter Schwefelsäure versetzt, färbt sich beim Schütteln momentan tief zinnober-rubin-carminroth, mit Wasser sodann verdünnt, schön carminroth. Nach einiger Zeit fällt ein ebenso gefärbter flockiger Niederschlag heraus, welcher sich in Kalilauge, Alkohol, Äther mit schwach gelblicher Farbe löst, mit Ammoniak aber gelb wird.

Auch Thymol gibt die Reaction nicht bloss mit den Zuckerarten, sondern indirect auch mit den Kohlehydraten und Glykosiden, wie denn überhaupt Alles, was diesbezüglich mit der Naphtolzuckerreaction gesagt wurde, auch mutatis mutandis vom Thymol [2] gilt. Die Empfindlichkeit beider Reactionen ist annähernd gleich.

---

herausfallende purpurnbraune Niederschlag andere Eigenschaften aufweist als der bei der Zuckerreaction sich abscheidende; im Gegensatz zu diesem löst sich nämlich jener in Kalilauge mit blaugrüner bald verschwindender Farbe, wird mit NH_3 bläulich, nach längerer Zeit schmutzigbräunlich, er löst sich ferner in Alkohol, theilweise in Äther. Ich erhielt auch mit einigen anderen Körpern ähnliche Färbungen wie mit Zucker, allein ich überzeugte mich, dass diese Körper entweder schon mit SO_4H_2 allein die Färbung gaben (Eugenol, Anethol, Wintergreenöl etc.) oder zuckerhältig waren. (Albumin.) Frisches Hühnereiweiss gibt z. B. in Folge seines Zuckergehaltes ganz hübsch die Reaction, desgleichen wird es mit SO_4H_2 allein rosenroth (Raspail's Reaction).

[1] Citirt nach Neubauer und Vogel, Anleitung zur . . . Analyse des Harns, 8. Aufl., Wiesbaden 1881, pag. 161.

[2] Neben Thymol geben, wie ich fand, noch andere Körper der aromatischen Reihe mit Zucker und Schwefelsäure eigenartige Färbungen: Phenol, Benzol braunrothe, bei nachherigem Zusatz von Wasser rothviolette,

Verwendet man bei den Reactionen anstatt Schwefelsäure überschüssige Salzsäure, so erhält man beim Kochen fast dieselben Färbungen wie mit Schwefelsäure. Einzelne Zuckerarten, z. B. Rohrzucker und Traubenzucker, ferner Inulin färben sich nach ein bis mehreren Stunden, manchmal sogar erst nach Tagen[1] auch in der Kälte, die beiden Zuckerarten jedoch nur dann, wenn ziemlich viel davon vorhanden ist.

III.
Mikrochemisches.

Die beschriebenen Reactionen können unter gewissen Vorsichten auch zum mikrochemischen Nachweis des Zuckers innerhalb der Gewebe herangezogen werden. Unter gewissen Vorsichten deshalb, weil ja nicht nur Zucker, sondern auch indirect die Kohlehydrate und Glykoside die Reaction geben. Würden all' diese Körper unter bestimmten Bedingungen gleich rasch reagiren, dann wären unsere Zuckerproben für mikrochemische Zwecke zu verwerfen. Dies ist nun, wie ich mich vielfach überzeugt habe, unter den gleich zu schildernden Verhältnissen nicht der Fall.

Ich verfuhr bei dem mikrochemischen Nachweis des Zuckers gewöhnlich in folgender Weise. Ein nicht zu dünner Schnitt wurde auf dem Objectträger mit einem Tropfen alkoholischer (15—20%) α-Naphtollösung behandelt, hierauf 2—3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, so dass der Schnitt in dem Gemenge völlig untergetaucht war. Bei Gegenwart von Zucker färbt sich der Schnitt schon nach ganz kurzer Zeit schön violett, zuerst schwach, dann immer intensiver. Bei Anwendung von Thymol zinnobercarminroth. Zuckerhältige Schnitte (Zwiebelschuppen) geben die Reaction fast momentan oder innerhalb der

Resorcin, Brenzkatechin, Menthol granatrothe, Phloroglucin und Benzoësäure braune. Alle diese Reactionen sind bei Weitem nicht so empfindlich und schön wie die mit Thymol oder α-Naphtol. F. Penzoldt (Ältere und neuere Harnproben, Jena 1884, pag. 15) machte schon im Jahre 1883 darauf aufmerksam, dass Zucker mit Diazobenzolsulfosäure und Kali eine dunkelrothe Färbung gibt und dass diese Reaction mit Vortheil zum Nachweis grösserer Mengen Zuckers im Harne verwendet werden könne.

[1] Bei Anwendung von α-Naphtol entstehen hiebei neben reichlichem körnigen Niederschlag auch blaue krystallinische Plättchen von unregelmässigen Umriss.

ersten zwei Minuten, die anderen im Schnitte vorhandenen Kohlehydrate erst nach mehreren Minuten, oft erst nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde, da es ja unter den gegebenen Verhältnissen doch längere Zeit braucht, bis sie durch die Schwefelsäure in Zucker übergeführt werden. [1]

Um sich von den im Wasser unlöslichen Kohlehydraten ziemlich unabhängig zu machen, empfiehlt es sich von dem zu prüfenden Gewebe zwei Schnitte anzufertigen, den einen davon jedoch vor der Reaction durch einige Minuten im Wasser zu kochen. Hiebei gehen Zucker, etwa vorhandenes Dextrin, Gummi und Glykoside in Lösung. Legt man dann den gekochten und hierauf in viel Wasser abgespülten Schnitt auf den Objectträger in einiger Entfernung von den ungekochten und führt sodann mit beiden die Reaction aus, so zeigt sich ein bedeutender Unterschied. Der intacte Schnitt zeigt, falls Zucker vorhanden ist, nach kurzer Zeit und intensiv die Reaction, der gekochte dagegen, obwohl Cellulose und vielleicht Stärke in grossen Mengen da ist, viel später und bedeutend schwächer. Daraus ist zu ersehen, dass die rasche Violettfärbung des intacten Schnittes nicht etwa auf vorhandene Stärke, Cellulose etc. zurückzuführen ist — denn dann müsste ja auch im gekochten Schnitte die Reaction ebenso schön auftreten — sondern auch lösliche Kohlehydrate, auf Zucker möglicherweise auch auf Dextrin, Gummi und Glykoside. Von den drei zuletzt genannten Körpern wird man jedoch in der Regel absehen können, da dieselben nach meinen Beobachtungen in den Concentrationen, wie sie zumeist z. B. in Keimpflanzen vorkommen, auf dem Objectträger die Reaction bedeutend später und schwächer geben als Zucker. Man wird demnach, falls die Reaction in dem intacten Schnitt momentan oder in den ersten zwei Minuten eintritt, mit der grössten Wahrscheinlichkeit auf Zucker schliessen können. [2]

---

[1] In der Eprouvette tritt der bedeutenden Erwärmung wegen die Zuckerbildung und daher auch die Reaction sofort ein.

[2] Dieser Schluss ist jedoch in jenen Fällen, wo Inulin in den Geweben auftritt, nicht erlaubt, da dieser Körper sich dem Naphtol und Thymol gegenüber so wie Zucker verhält. Bei dem nur auf wenige Ordnungen beschränkten Vorkommen des Inulins im Pflanzenreiche wird man jedoch einer Verwechslung leicht vorbeugen können.

Auch für den sicheren Nachweis von Inulin dürften die beiden Zuckerproben treffliche Dienste leisten. Die Erkennung dieses Körpers im Gewebe der Pflanzen basirt auf der zuerst von Sachs [1] vorgeschlagenen Methode, dickere inulinhältige Schnitte in absoluten Alkohol einzulegen und die sich bildenden Sphaerokrystalle direct unterm Mikroskop auf ihre Löslichkeitsverhältnisse zu prüfen.

Behufs sicherer Erkennung des Inulins wird es in Zukunft gut sein, auch das Verhalten desselben zu α-Naphtol oder Thymol zu untersuchen, umsomehr, als man vielfach nur zu leicht geneigt ist, Sphaerokrystalle, welche in Zellen unter dem Einfluss von absolutem Alkohol entstehen und halbwegs in der Löslichkeit mit Inulin stimmen, auch dafür zu erklären. Inulinkrystalle zeichnen sich durch die bemerkenswerthe Eigenschaft aus, mit α-Naphtol und Schwefelsäure ebenso wie Zucker (Vergl. das auf pag. 3 Gesagte) sofort tief violett zu werden. Behandelt man einen Schnitt aus Dahlienknollen, welcher längere Zeit in Alkohol gelegen, mit den beiden genannten Reagentien, so werden die abgeschiedenen Sphaerokrystalle momentan in der angegebenen Weise gefärbt. Bei Verwendung von Thymol lösen sie sich unter Rothfärbung auf.

Auf diese Weise wird man direct unterm Mikroskop constatiren können, ob Sphaerokrystalle aus Inulin bestehen oder nicht. Prüft man mit α-Naphtol und SO_4H_2 die in den Schalen von Apfelsinen nach längerem Liegen in Alkohol sich bildenden Sphaerokrystalle von Hesperidin [2], so findet man sofort, dass sie sich — ganz im Gegensatz zu Inulin — nicht unter Violett-, sondern unter Gelbfärbung auflösen.

Man ist über einige in Pflanzengeweben auftretende Sphaerokrystalle in Zweifel, ob man sie für Inulin halten soll oder nicht — ich erinnere nur an die von Nägeli [3] beobachteten Sphaero-

---

[1] Über die Sphaerokrystalle des Inulins und dessen mikroskopische Nachweisung etc. Bot. Ztg. 1864, pag. 77 etc.

[2] Pfeffer, Hesperidin, ein Bestandtheil einiger Hesperideen. Bot. Ztg. 1874, pag. 529.

[3] Vergl. hierüber sowie über einige andere Fälle: Prantl, das Inulin, München 1870, pag. 44.

krystalle in Acetabularia mediterranea Lamour, ferner die von G. Kraus[1] in der Blattepidermis entdeckten von Cocculus laurifolius — an der Hand unserer beiden Reagentien wird man sofort die Entscheidung herbeiführen können. Ich selbst konnte dies leider nicht thun, da es mir an dem nöthigen Material hiezu mangelte.

IV.

Nachweis des Zuckers im normalen menschlichen Harn.

Brücke gebührt das hohe Verdienst, den Zucker (Traubenzucker) als normalen Bestandtheil des Harnes zuerst erkannt zu haben. Nach Brücke beruht ja Diabetes mellitus nur darauf, dass viel grössere Zuckermengen durch den Harn entleert werden als im normalen Zustande. [2]

Mit Brücke's Anschauungen stimmen spätere Untersuchungen von Bence Jones, Kühne, Pavy, Abeles und Schilder überein, während andere Forscher, opponirten.[3]

Diese Meinungsverschiedenheit in einer so wichtigen Frage zeigt auf das Deutlichste, dass die bisher angewandten Zuckerreactionen noch nicht jenen Grad von Exactheit aufzuweisen haben, welche man von einer sicheren und scharfen Reaction zu fordern gewöhnt ist. Unter solchen Umständen schien es mir von Wichtigkeit, meine beiden Zuckerproben zu Rathe zu ziehen und zu sehen, ob sie im normalen Harn Zucker anzeigen oder nicht. Schon die ersten Versuche lieferten ganz überraschende Resultate.

Sowohl die Probe mit α-Naphtol als die mit Thymol gelang ohne jedwede Vorbehandlung des Harns auf das Schönste, sie traten so präcis ein, dass ich einen Augenblick dachte, ich hätte diabetischen Harn vor mir gehabt. Ich untersuchte daher Harn von mehreren vollkommen gesunden Personen, aber wieder mit demselben Resultat. Ein $^1/_2$—1 cm^3 frischen Harnes wird in der Eprouvette mit zwei Tropfen einer 15—20% α-Naphtollösung

---

[1] In Pringsheim's Jahrbüchern f. w. Botanik 1872, Bd. VIII, pag. 421.

[2] Vorlesungen über Physiologie, 1. Bd., 2. Aufl., Wien 1875, pag. 375.

[3] Vergl. Neubauer und Vogel, l. c. pag. 400.

versetzt und hierauf ebensoviel concentrirte Schwefelsäure als Flüssigkeit vorhanden ist, hinzugesetzt. Beim Schütteln nimmt die Harnprobe sofort eine tiefviolette Färbung an. Lässt man nun einige Minuten stehen und verdünnt hierauf mit viel Wasser, so fällt ein im auffallenden Lichte schön blauer Niederschlag heraus, welcher dieselben Eigenschaften aufweist, wie der mit reinem Zucker erhaltene. (Vergl. pag. 2).

Ebenso sicher und schön gelingt die Reaction mit Thymol.

Wie auffallend empfindlich die beiden Reactionen sind, geht wohl am deutlichsten aus der interessanten Thatsache hervor, dass normaler Harn auf das ein- bis dreihundertfache[1] seines Volumens mit Wasser verdünnt noch immer erkennbare Reaction gibt. Bei vierhundertfacher Verdünnung bleibt die Reaction aus.

Obwohl ich mich, wie bereits angegeben wurde, davon überzeugte, dass nur Zucker, Kohlehydrate und die meisten Glykoside die Reaction hervorrufen, prüfte ich, um dem Einwand zu begegnen, es könnte die Reaction vielleicht von anderen im Harn auftretenden Körpern herrühren, noch überdies die wichtigsten im normalen Harn vorkommenden Stoffe auf ihr Verhalten zu α-Naphtol und Thymol, erhielt aber bei keinem die Reaction. Geprüft wurden: Harnstoff, Kreatin, Xanthin, Harnsäure, Allantoin, Hippursäure, Bernsteinsäure, Phenol, Brenzkatechin und Indican.

Da nun, abgesehen von Zucker, Kohlehydrate im Harn nicht auftreten, von Glykosiden nur Indican vorkommt, dieses aber, wie bereits erwähnt, die Reaction nicht gibt, so sind wir zu dem Schlusse berechtigt, dass das Eintreten unserer beiden Reactionen im Harne auf Zucker deutet, und dass somit die Ansicht Brücke's und Anderer, im normalen Harn komme Zucker vor, richtig ist.

Unsere beiden Reactionen werden mit grossem Nutzen auch zur leichten Unterscheidung von normalen und diabetischen

---

[1] Bei so verdünnten Harn- und Zuckerlösungen gelingen die Reactionen nur, wenn man anstatt der Naphtollösung zu jeder Probe eine kleine Menge festen Naphtols und Schwefelsäure im Überschuss nimmt.

Harn benützt werden können. Ich schlage zu diesem Zwecke folgende zwei Methoden vor:

1. Normaler und der auf seinen abnormen Zuckergehalt zu prüfende Harn werden auf das Hundertfache ihres Volums mit Wasser verdünnt. Hierauf wird mit je einer Probe von beiden in der angegebenen Weise die Reaction ausgeführt. Färbt sich der fragliche Harn auffallend stärker violett als der normale, so ist derselbe als diabetischer Harn anzusehen.

2. Der zu untersuchende Harn wird auf das vierhundert- bis sechshundertfache seines Volums (bei sehr zuckerreichen Harnen kann die Verdünnung noch weiter getrieben werden) mit Wasser verdünnt. Diabetischer Harn gibt selbst in dieser kolossalen Verdünnung noch sehr deutlich die Reaction, während normaler Harn, mit dem vierhundertfachen Volumen Wasser versetzt, die Reaction nicht mehr zeigt.

F. Penzoldt [1] hat die für Harnuntersuchungen von verschiedenen Forschern in Vorschlag gebrachten Zuckerproben — es sind deren acht — einer vergleichenden Prüfung unterworfen und gelangte zu dem Resultate, dass von allen die Gährungsprobe noch die meiste Sicherheit gewährt.

Nach all' meinen Erfahrungen ist die Schärfe und Sicherheit der beiden neuen Zuckerproben für Harnuntersuchungen sicherlich grösser als die der Gährungsprobe — der grösseren Anschaulichkeit und der leichteren Durchführung, welche diese beiden Proben gestatten, gar nicht zu gedenken. Es haftet ihnen aber auch ein allerdings wenig ins Gewicht fallender Mangel an: sie sagen nämlich nicht, welche Zuckerart vorhanden ist, lassen es mithin bei pathologischem Harn vollkommen unentschieden, ob Traubenzucker oder Fruchtzucker die Reaction bedingte. In der Regel wird sie wohl von Traubenzucker herrühren, allein sicher ist dies nicht, da neben diesem verschiedenemal auch Fruchtzucker aufgefunden wurde. [2]

Ich kann diese Arbeit nicht beschliessen, ohne der förderlichen Unterstützung mit grösstem Danke zu gedenken, die mir

[1] Ältere und neuere Harnproben etc., Jena 1884.

[2] Neubauer und Vogel, l. c., II. Bd., pag. 406.

mein hochverehrter Lehrer, Herr Professor Dr. J. Wiesner, in vielfacher Beziehung angedeihen liess.

Die wichtigeren Resultate:

1. Angabe zweier neuen Zuckerreactionen (*a* und *b*).

a) Wird eine Zuckerlösung etwa $^1/_2$ cm^3 mit zwei Tropfen alkoholischer (15—20%) α-Naphtollösung versetzt und hierauf concentrirte Schwefelsäure im Überschuss hinzugefügt, so entsteht beim Schütteln augenblicklich eine tief violette Färbung, beim nachherigen Hinzufügen von Wasser ein blau-violetter Niederschlag.

b) Verwendet man im obigen Falle bei sonst gleichem Verfahren anstatt α-Naphtol Thymol, so entsteht eine zinnoberrubin-carminrothe Färbung und bei darauffolgender Verdünnung mit Wasser ein carminrother flockiger Niederschlag.

2. Diese Reactionen sind nicht einer bestimmten Zuckerart eigenthümlich, sondern gelingen mit den meisten Zuckerarten, so mit Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker und Maltose, dagegen nicht mit Inosit.

3. Ihre Empfindlichkeit ist grösser als die der bisher bekannten Zuckerproben.

4. Da bei Behandlung von Kohlehydraten und Glykosiden mit Schwefelsäure Zucker entsteht, so geben auch diese Körper je nach Umständen entweder sofort oder nach einiger Zeit indirect die Reaction. Wenn nicht alle Glykoside (Indican) die Reaction zeigen, so darf dies nicht auffallen, da bei der Spaltung dieser Stoffe zuweilen ein Körper entsteht, der dem Zucker nur ähnlich ist und von den eigentlichen Zuckerarten in seinen Eigenschaften erheblich abweicht.

5. Die beiden Zuckerproben können unter bestimmten Verhältnissen und Vorsichten auch zum mikrochemischen Nachweis des Zuckers innerhalb der Gewebe herangezogen werden.

6. Desgleichen leisten dieselben auch ausgezeichnete Dienste beim Nachweis des Zuckers im Harne. Normaler menschlicher Harn gibt ohne jedwede Vorbehandlung die Reaction prachtvoll, selbst bei vorhergehender Verdünnung mit Wasser, auf das

hundert- bis dreihundertfache des ursprünglichen Volums ist die Reaction noch deutlich oder kenntlich.

Auf Grund dieser und anderer Thatsachen ist wohl an der Richtigkeit der wiederholt vertheidigten und bekämpften Ansicht von Brücke's, wonach Zucker (Traubenzucker) als constanter Bestandtheil normalen menschlichen Harnes aufzufassen ist, nicht mehr zu zweifeln.

7. Wird eine auf den beiden Zuckerreactionen basirende einfache Methode angegeben zur Unterscheidung vom normalen und diabetischen Harn.

Farbenreaction zur Beurtheilung der Constitution von Carbonsäuren der Pyridin-, Chinolin- und verwandter Reihen.

Von Zd. H. **Skraup.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie XIX.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1886.)

Viele Carbonsäuren des Pyridins geben in wässeriger Lösung mit Eisenvitriol versetzt eine und zwar gelbe bis braunrothe Färbung, andere wieder zeigen eine solche Färbung nicht. Von vielen und gerade den Monocarbonsäuren scheint das Verhalten in dieser Beziehung aber nie untersucht worden zu sein.

Letzteres erklärt wohl, warum eine einfache Beziehung zwischen Constitution der Pyridincarbonsäuren und ihrer Fähigkeit, durch Eisenvitriol gefärbt zu werden oder nicht, unbekannt blieb.

Auf diese Beziehung hat schon vor einigen Jahren im Zusammenhange mit sonst bekannten Reactionen das Verhalten der Carbonsäuren geführt, die durch Oxydation der Naphtochinoline und Phenanthroline entstehen, doch erst vor kurzer Zeit war es möglich geworden, mit ausreichendem Materiale die vermuthete Regel auf ihre Gültigkeit zu prüfen. Zum grössten Theile verdanke ich dasselbe dem Entgegenkommen mehrerer Fachgenossen, den Herren O. Doebner in Halle, A. Hantzsch in Zürich, C. F. Roth in Kiel G. Goldschmiedt, A. Lieben und L. Haitinger, dann H. Weidel in Wien, welchen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Den durch Schenkung erhaltenen Substanzen ist der Name der Spender, den von mir dargestellten nichts beigefügt.

Allgemein sei vorausgeschickt, dass wenn (soweit die Löslichkeit es zulässt) gleiche Concentrationen gewählt werden, die

Färbungen bei verschiedenen Säuren fast stets gleich ausfallen, wenn man immer so viel Eisenlösung zusetzt, bis der Farbenton sich nicht mehr ändert. Sind 8—10 Milligramm der Säuren in 2·5 bis 3 CC. Wasser gelöst, so entsteht mit wenig Ausnahmen ein schönes Rothgelb, das zwischen den Färbungen einer Kaliumbichromatlösung und von mässig verdünntem Eisenchlorid steht. Bei den Tricarbonsäuren ist die Färbung meist etwas dunkler und mehr blutroth, ebenso bei noch höher carboxylirten.

Die von mir untersuchten Präparate zeigten in der angeführten Concentration mit Eisenvitriol geprüft folgendes Verhalten:

Monocarbonsäuren:	
α Picolinsäure	rothgelb
β Nicotinsäure (Weidel)[1]	keinerlei Färbung
γ Pyridincarbonsäure (Weidel)	
Dicarbonsäuren:	
αα′ Säure (Roth)	rothgelb, lichter wie sonst, verblasst schon nach etwa 12 Stunden unter Abscheidung lichtgrüner Warzen.
αβ Chinolinsäure (aus *p* Toluchinolin)	rothgelb, auch nach 24 Stunden unverändert.
αβ′ Isocinchomeronsäure (Weidel)	rothgelb, verblasst unter Abscheidung dunkler Krystalle.
αγ Lutidinsäure (Weidel)	rothgelb, verblasst unter Abscheidung dunkler Krystalle.
ββ′ aus Acridinsäure	ungefärbt.
βγ Cinchomeronsäure (Weidel, und aus Tricarbopyridinsäure)	ebenfalls.

[1] Ein Präparat meiner Sammlung, dargestellt durch Schmelzen von Chinolinsäure zeigte eine leichte Gelbfärbung, zweifellos verursacht durch anhängende Spuren unzersetzten Ausgangsmateriales.

Tricarbonsäuren:

$\alpha\beta\gamma$	Pyridintricarbonsäure (aus Cinchoninsäure)	dunkelblutroth.
$\alpha\beta\beta'$	aus Acridinsäure	dunkelrothgelb.
$\beta\beta\gamma$	aus Pyridinpentacarbonsäure (Hantzsch)	ungefärbt.

Die Reationen ergeben übereinstimmend, dass die rothe Färbung überall dort eintritt, wo eine CO_2Hgruppe in der αStellung vorhanden ist, im entgegengesetzten Falle nicht.

Damit stehen die in der Literatur zerstreuten Angaben über Säuren mit und ohne Seitenketten ausnahmslos überein. So liefern die rothe Färbung mit Eisenvitriol[1] die Methylpyridindicarbonsäure ($\alpha\beta$) aus Lepidin von Hoogewerff und Dorp[2], die Picolintetra- ($\alpha\alpha\beta\beta$) und Pyridinpentacarbonsäure ($\alpha\alpha\beta\beta\gamma$) von Hantzsch[3], die Picolintricarbonsäure von R. Michael[4] ebenso die mit ihr vermuthlich identische von Besthorn und Fischer aus Flavenol[5] ($\alpha\alpha\beta$.)

Es geben weiters, wie ich gelegentlich schon früher gefunden habe, die rothgelbe Reaction: die Metadipyridyldicarbonsäure ($\alpha\alpha$) aus Pseudophenanthrolin[6], die Dipyridyldicarbonsäure ($\alpha\beta$) aus Phenanthrolin[7], die β-Phenylpyridindicarbonsäure (α) aus β-Naphtylamin[8]; dagegen nicht: die α-Phenylpyridindicarbonsäure (β) aus α-Naphtylamin[9] und die aus den genannten Dicarbonsäuren dargestellten Monocarbonsäuren, die entweder überhaupt nicht im Pyridinring oder in anderer als der

---

1 In den Formeln werden in der Folge nur die CO_2H-gruppen der Stellung nach bezeichnet, und auch nur jene, die dem stickstoffhältigen Ring angelagert sind, darum fehlt z. B. bei den Phenylpyridindicarbonsäuren die Ortsbezeichnung für den Benzolring.

2 Ber. 1881, 645.

3 Ann. 215, 58 u. 64.

4 Ann. 225, 144.

5 Ber. Ber. 16, 71.

6 Monatshefte 1883, S. 586.

7 Ebend. 1882, 591.

8 Ebend. 1883, 444.

9 Ebend. 464

α-Stellung carboxylirt sind, so die Dipyridylmonocarbonsäure (β) aus Phenanthrolin.

Herrn Hantzsch verdanke ich einige zum Theil noch nicht beschriebene Präparate die gleichfalls durchwegs der Regel folgen:

Es werden rothgelb gefärbt: Lutidintricarbonsäure ($CH_3 \alpha\gamma$, $COOH\ \alpha\beta\beta'$)' Picolindicarbonsäure ($CH_3\ \alpha$, $CO_2H\ \alpha\gamma$); nicht gefärbt: Lutidincarbonsäurechlorhydrat ($CH_3\ \alpha\gamma$, $CO_2H\ \beta$), Lutidindicarbonsäure ($CH_3\ \alpha\alpha$, $CO_2H\ \beta\beta'$) Phenyllutidindicarbonsäure ($C_6H_5\ \gamma$, $CH_3\ \alpha\alpha'\ CO_2\ \beta\beta'$) Collidindicarbonsäure ($CH_3\ \alpha\alpha\ \gamma$, $CO_2H\ \beta\beta'$).

Die berührte Regelmässigkeit scheint also durch den Eintritt von Seitenketten nicht gestört zu sein, inwieweit Sauerstoffeintritt von Einfluss ist, kann noch nicht entschieden werden, da nur spärliche Angaben vorliegen.

Die Ammonchelidonsäure (αα) gibt, wie Lieben und Haitinger angeben, und ich an dem mir freundlichst überlassenen Präparat zum Überflusse neuerdings beobachten konnte, eine deutliche Rothgelbfärbung, die Oxychinolinsäure (αβ) von Königs gibt sie aber nicht; bei den übrigen Oxysäuren fehlen Beobachtungen.

Mit dem Verhalten der Pyridincarbonsäuren übereinstimmend sind die Eigenschaften jener Carbonsäuren des Chinolins, die als Pyridincarbonsäuren betrachtet werden können, die also gleichfalls im Pyridinring substituirt sind:

α Chinaldinsäure (Doebner)	rothgelb nach kurzem Stehen schwach trüb.
β Chinolincarbonsäure (aus Acridinsäure)	keinerlei Färbung
γ Cinchoninsäure	
αβ Acridinsäure[1]	rothgelb nach einiger Zeit Abscheidung röthlichvioletter Fäden und dunkler Körner.

[1] Bei dieser Gelegenheit sei auf die sehr charakteristischen Reactionen aufmerksam gemacht, welche die Neutralsalze der vier Säuren mit Eisenvitriol geben:

α Chinaldinsäure . . . . . rothgelbe Färbung, dann reichliche Abscheidung rothvioletter glänzender Nädelchen.

Die Papaverinsäure (Goldschmidt) (COOH α, β) wird äusserst schwach aber doch erkennbar gelblich, Chininsäure und Xantochinsäure (COOH γ) werden gar nicht gefärbt.

Diejenigen aber, deren Carboxylgruppe im Benzolring sitzt, zeigen niemals die Rothfärbung in wässeriger Lösung, so die vier Chinolinbenzcarbonsäuren und die drei bekannten Chinaldincarbonsäuren.

Doch ist bei den ersteren die Ortho- (α) Stellung wieder durch eine andere und zwar rothe Fällungsreaction characterisirt, die bei den Neutralsalzen eintritt.

So gibt nur die *o*-Chinolinbenzcarbonsäure mit Eisenvitriol eine purpurrothe Fällung, die anderen drei, die m-, p-, ana-, geben misfärbige Fällungen; die rothe Fällung liefert auch die *o—a* Dicarbonsäure, und die Phenanthrolincarbonsäure, die ein Derivat der *o*-Chinolinbenzcarbonsäure ist.

Bei den Chinaldincarbonsäuren bemerkt man diesen Unterschied nicht mehr. Herr Doebner hatte die Freundlichkeit mir seine Präparate zu überlassen und fand ich, dass sie zwar in wässeriger Lösung auch so gut wie keine Färbung geben, in Kalilauge vorsichtig gelöst, gab aber sowohl die *o*- als die vermuthliche ana (bisherige Metasäure) grünliche Flocken, die allmälig gelb werden, die *p*-Säure gelbbraunen flockigen Niederschlag.

Obzwar in fast 40 Fällen keinerlei Abweichung zu beobachten war, wird die Gesetzmässigkeit doch auch Grenzen finden, die festzustellen nur gelingen kann, wenn, wie ich hier bitte, die Fachgenossen bei neu dargestellten oder bisher nicht beschriebenen Substanzen der Reaction ihre Aufmerksamkeit zuwenden.

β Chinolincarbonsäure	anfangs keine Veränderung, dann rothgelbe Flocken, die in mennigrothe Körner übergehen.
γ Cinchoninsäure	leichte Trübung, dann ockergelben körnigen Niederschlag.
Acridinsäure	rothgelbe Färbung, dann rothe krystallinische Fällung von der Farbe des Roseokobaltchlorides.

Bei Säuren mit Kohlenwasserstoffseitenketten wird die Eisenoxydulreaction heute schon mit Sicherheit zu verwerthen sein und möchte ich beispielsweise anführen, dass die Berberonsäure, die gleichfalls Rothfärbung zeigt, darnach und nach ihrem sonstigen Verhalten[1] als $\alpha'\beta\gamma$-Tricarbonsäure aufzufassen wäre, dass die Monocarbonsäure aus der Dipyridyldicarbonsäure (aus Phenanthrolin), die keine Rothfärbung gibt, das COOH in der β- und nicht in der α-Stellung des zweiten Pyridinringes haben muss.

---

[1] Durch Erhitzen ist aus ihr Nicotinsäure und γ-Pyridincarbonsäure erhalten worden. Fürth, Monatshefte 1881, 421 und 422.

Untersuchungen über die Hanfölsäure.

Von **A. Bauer** und **K. Hazura.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1886.)

Die vorstehende Abhandlung bildet den ersten Theil einer Untersuchung, welche wir begonnen haben, um die Natur der trocknenden Öle zu ergründen, und dieselbe betrifft zunächst das Verhalten der Hanfölsäure gegen Oxydationsmittel.

Die trocknenden Öle waren zwar schon zu wiederholtenmalen Gegenstand eingehender Studien, und in ausführlicher Darlegung behandelt G. J. Mulder die Natur dieser interessanten Körpergruppe in seiner: „Chemie der austrocknenden Öle."[1]

Allein noch immer fehlt es an den nöthigen Daten, um sich ein Urtheil über die Constitution dieser Stoffe, beziehungsweise derjenigen Säuren zu bilden, die die charakteristischen Bestandtheile der trocknenden Öle ausmachen und die zweifellos in die Classe der ungesättigten Verbindungen gehören.

Seit Mulder's Arbeit ist überdies eine geraume Zeit verstrichen, und man darf wohl hoffen, dass die Mittel, die dem Chemiker heute zur Verfügung stehen, dahin führen werden, dem angestrebten Ziele näher zu kommen. Wenn wir von dieser Absicht geleitet, zunächst das Hanföl, beziehungsweise die Hanfölsäure in den Kreis unserer Forschungen gezogen haben, so geschah dies, weil weder von Mulder, noch von Jenen,[2] die sich nach ihm mit der Chemie der trocknenden Öle beschäftigt haben, dieser Körper zum Gegenstand eines speciellen Studiums gewählt wurde, und wenn wir in erster Linie die Oxydationsproducte der Hanfölsäure zu ermitteln bestrebt waren, so rechtfertigt sich dies damit, dass diese wohl in erster Linie berufen sind, über

[1] Berlin 1867. Julius Springer. (Nach der holländ. Originalausgabe).

[2] Süssenguth, Kritische Zeitschrift für Chemie, 1865, 323.

die Bindung der Kohlenstoffkette des Hanfölsäuremoleküls Aufschluss zu verschaffen.

Neben dieser Aufgabe schien es uns ferner von grossem Interesse zu sein, eine entsprechende Aufklärung über die Natur und Zusammensetzung jener Stoffe zu erhalten, die Mulder durch Oxydation der trocknenden Öle an der Luft erhalten hatte, und unter denen das Linoxyn eine hervorragende Rolle spielt, zumal sich nicht läugnen lässt, dass die Kenntnis dieses Körpers, so wie die Kenntnis der Vorgänge, welche sich bei der Oxydation der trocknenden Öle vollziehen, ebenfalls für die Ergründung der Constitution dieser Stoffe wichtig ist. Eine Wiederholung der diesbezüglichen Untersuchungen erscheint umsomehr gerechtfertigt, als Mulder kaum mit reinen Substanzen gearbeitet hat, und noch weniger angenommen werden kann, dass es ihm gelungen ist, reine Individuen zu isoliren, vielmehr wahrscheinlich ist, dass seine Producte zum Theile Gemenge, zum Theile Glycerinverbindungen der bei der Oxydation entstehenden Oxysäuren oder deren Anhydride waren.

Diese Gesichtspunkte waren es, von denen wir uns bei dieser Arbeit leiten liessen, deren Resultate, so weit dieselben bisher zu bestimmten Schlüssen geführt haben, den Gegenstand der folgenden Zeilen bilden, wobei man uns, angesichts der dürftigen Angaben, die in der Literatur über die Hanfölsäure vorliegen, gestatten möge, Einiges über die Natur dieses Körpers vorauszusenden.

I. Darstellung und Eigenschaften der Hanfölsäure.

Das Ausgangsproduct war eine rohe Hanfölsäure, die von dem Chemiker der Firma Würth und Comp., Herrn Wawrosch geliefert wurde. Dargestellt wurde dieses Rohproduct durch Verseifen von Hanföl (erhalten durch kaltes Pressen von Hanfsamen) und Zersetzung der ausgesalzenen Natronseife mit Schwefelsäure.

Aus dieser rohen Hanfölsäure, welche gelb gefärbt und trübe war, schieden sich nach drei Monate langem Stehen im Keller des Laboratoriums feste Fettsäuren ab, welche durch Abseihen und Abpressen von der Flüssigkeit getrennt wurden, welche nunmehr klar, aber dunkel gefärbt war. Behufs vollständiger Trennung wurden 500 CCm. des flüssigen Productes in zwei Litern Weingeist

gelöst, mit überschüssigem Ammoniak verseift, die alcoholische Ammonseife mit vier Litern Wasser verdünnt und durch Zusatz von Chlorbaryumlösung (200 Grm. Chlorbaryum) die Barytseife hergestellt. Die Barytseife wurde abgesaugt, abgepresst und, nachdem sie lufttrocken geworden war, mit Äther extrahirt. Die das Barytsalz der Hanfölsäure enthaltende ätherische Lösung wurde zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser durchgeschüttelt und der Äther im Wasserstoffstrome abdestillirt. Die zurückbleibende Hanfölsäure wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Eigenschaften der Hanfölsäure stimmen mit jenen in der Literatur für Leinölsäure angegebenen überein. Ihre Salze krystallisiren nicht, oxydiren sich begierig an der Luft und sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich; in Äther sind alle löslich, in Alkohol dagegen mit Ausnahme des Blei-, Mangan-, Natron- und Ammonsalzes unlöslich.

Von einer Analyse der Salze der Hanfölsäure wurde abgesehen und nur die Hanfölsäure selbst analysirt, nachdem sie vorher noch folgendermassen gereinigt wurde:

Die wässerige Lösung der Kaliseife wurde mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt, dann wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure zersetzt, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther im Vacuum verdunsten gelassen und der Rückstand über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{28}O_2$
	I.	II.	
C	75·82	75·69	76·19
H	11·09	11·01	11·11
O	13·09	13·30	12·70

Die procentische Zusammensetzung der Hanfölsäure ist daher dieselbe, wie jene der Leinölsäure, ihre empirische Formel daher: $C_{16}H_{28}O_2$.

In Äther oder Eisessig vertheilt, addirt die Hanfölsäure genau 4 Atome Brom, was auch diese Formel bestätigt.

II. Verhalten der Hanfölsäure gegen schmelzendes Ätzkali.

Die Hanfölsäure gibt bei niedriger Temperatur mit Ätzkali verschmolzen, Myristinsäure, Essigsäure, Ameisensäure als Hauptproducte; in geringer Menge entsteht noch Azelaïnsäure.

Die Kalischmelze wurde folgendermassen durchgeführt:

180 Grm. Ätzkali wurden mit 50 Ccm. Wasser versetzt, hierauf bis zum Schmelzen erhitzt und sodann portionenweise 30 Grm. Hanfölsäure unter Umrühren eingetragen. Zuerst bilden sich zähe, braungelb gefärbte Klumpen der Kaliseife, welche fortwährend umgerührt werden müssen, damit sie von dem geschmolzenen Ätzkali bespült werden. Bei weiterem Erhitzen wird die zähe Masse locker, voluminös, nimmt eine braune Farbe an, wird dann wieder compact und sinkt zusammen, wobei die Farbe dunkelbraun wird. Eine Mischung der Kalisalze der entstandenen Producte mit dem geschmolzenen Ätzkali findet nicht statt.

Ist die Masse compact geworden, so wird die Schmelze unterbrochen, der Inhalt der Silberschale durch kaltes Wasser abgekühlt, in ziemlich viel Wasser vertheilt und die erhaltene Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Wird diese Kalischmelze in vorstehend beschriebener Weise bei möglichst niederer Temperatur durchgeführt und im richtigen Zeitpunkte unterbrochen, so scheidet sich nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure beim Erkalten auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein fester Fettsäurekuchen ab, welcher abgehoben und mit heissem Wasser so lange gewaschen wird, bis das kalt gewordene Waschwasser nicht mehr trübe erscheint.

Der feste Fettsäurekuchen enthält neben Myristinsäure noch unveränderte Hanfölsäure; die vereinigten Flüssigkeiten enthalten die Essigsäure, Ameisensäure und Azelaïnsäure.

Behufs weiterer Reinigung wurde der Fettsäurekuchen mit Ammoniak verseift und die wässerige Lösung der Ammonseife mit Chlorbaryum gefällt, das lufttrocken gewordene Gemenge der Barytsalze mit Äther extrahirt, wobei der hanfölsaure Baryt in Lösung geht. Das unlösliche Barytsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt, die

ausgeschiedene Fettsäure mit Kalilauge aufgenommen, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und aus der Kaliseife wieder mit Schwefelsäure die Fettsäure abgeschieden.

Die Ausbeute betrug 55 Grm. roher Fettsäure aus 100 Grm. Hanfölsäure.

Die rohe Säure wurde zuerst aus Petroleumäther, dann aus absolutem, ferner aus verdünntem Alkohol und zuletzt noch aus Benzol umkrystallisirt. Die Säure hatte dann den Schmelzpunkt 53—54° C.[1].

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{28}O_2$
	I.	II.	
C	73·13	73·23	73·05
H	12·20	12·03	12·2
O	14·67	14·74	14·67

Die Analyse des Baryt- und Silbersalzes dieses Körpers ergab nach dem Trocknen bei 100° C. folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{27}baO_2$
	I.	II.	
Ba	22·84	22·79	23·18

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{27}AgO_2$
	I.	II.	
Ag	31·64	31·81	32·24

Die vorliegenden Daten beweisen also, dass die vorliegende Fettsäure, welche bei der Verschmelzung der Hanfölsäure mit Kalihydrat entsteht, wirklich Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, ist.

Die früher besprochene, unter dem Fettsäurekuchen stehende Flüssigkeit wurde in einer Retorte einer Destillation unterzogen,

[1] Krafft (Berl. Ber. 12, pag. 1669) gibt den Schmelzpunkt der Myristinsäure zu 53·8° C. an.

um die flüchtigen Fettsäuren von den nicht flüchtigen zu trennen. Der in der Retorte bleibende Rückstand wurde mit Äther extrahirt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein fester Körper in geringer Menge (circa 2 Grm. aus 100 Grm. Hanfölsäure), welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei 101° schmolz und nach dem Trocknen im Vacuum, der Elementaranalyse unterworfen, folgende Zahlen gab:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{16}O_4$
	I.	II.	
C....	57·57	57·39	57·44
H....	8·55	8·63	8·51
O....	33·88	33·98	34·05

Diese Zahlen stimmen gut mit den für Lepargylsäure berechneten überein.

Obwohl der Schmelzpunkt dieser Säure (Azelaïnsäure von Arppe [1]) zu 106° C. angegeben wird, so nehmen wir doch keinen Anstand, diesen Körper als Lepargylsäure zu bezeichnen, indem wir annehmen dürfen, dass dessen Schmelzpunkt durch Vorhandensein einer unbedeutenden Menge von Verunreinigung erniedrigt ist.

Bei der Untersuchung der aus 100 Grm. Hanfölsäure gewonnenen, mit Wasserdampf abgetriebenen flüchtigen Fettsäuren, welche nach den gewöhnlichen Methoden durchgeführt wurde, konnte nur Ameisensäure und Essigsäure entdeckt werden; ihre Menge ist nicht unbedeutend, da zu ihrer Absättigung 11 Grm. Natriumhydroxyd verbraucht wurden.

III. Oxydation der Hanfölsäure.

a) Mit Kaliumhypermanganat bei Gegenwart von Wasser.

Je 5 Grm. Hanfölsäure wurden in 500 Ccm. Wasser vertheilt, nach und nach mit 700 Ccm. einer zweiprocentigen Kaliumhyper-

[1] Annalen d. Chemie, 124, pag. 186.

manganatlösung versetzt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der rothen Farbe erhitzt.

Die heisse Lösung wurde von dem gebildeten Manganhyperoxyd abfiltrirt, dieses mit kalihaltigem, heissem Wasser gewaschen. Das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat gab an Äther ein festes Product ab, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt bei 101° C. schmolz. Die Krystalle waren weisse, perlmutterglänzende, der Benzoësäure ähnliche Blättchen. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{16}O_4$
	I.	II.	
C	57·34	57·10	57·44
H	8·49	8·46	8·51
O	34·17	34·44	34·05

Das Silbersalz dieser Säure schwärzt sich an der Luft. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gab es bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{14}O_4Ag_2$
C	26·67	26·86
H	3·54	3·48
Ag	53·62	53·73
O	16·17	15·93

Somit ist die vorliegende Substanz, deren Ausbeute circa 20% beträgt: Azelaïnsäure. Neben ihr bilden sich in geringer Menge niedere Fettsäuren, unter anderen Buttersäure.

b) Mit Kaliumhypermanganat bei Ausschluss von Wasser.

Je 5 Grm. Hanfölsäure wurden mit 10 Grm. festem Kaliumhypermanganat verrieben und auf dem Wasserbade durch 8 Stunden erwärmt. Die erhaltene syrupöse Masse wurde mit kalihaltigem Wasser ausgekocht, die heisse Lösung vom gebildeten Manganhyperoxyd abfiltrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. In den Äther ging eine feste Säure,

welche bei 104° C. schmolz und im Vacuum, über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$
C....57·36	57·44
H.... 8·58	8·51
O....34·06	34·05

Diese Zahlen stimmen mit jenen, für Azelaïnsäure berechneten überein, woraus folgt, dass sich bei der Oxydation der Hanfölsäure auch unter obgenannten Bedingungen Azelaïnsäure bildet.

c) Mit Braunstein und Schwefelsäure.

Werden 5 Grm. Hanfölsäure mit 10 Grm. Braunstein und 100 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) erhitzt, bis sich aller Braunstein gelöst hat, so erhält man nach dem Ausschütteln mit Äther auch geringe Mengen von Azelaïnsäure. Der grössere Theil der Hanfölsäure verharzt.

d) Mit Wasserstoffsuperoxyd.

Wird die wässerige Lösung des Kalisalzes der Hanfölsäure mit einer 3%igen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd erhitzt, so bildet sich nach einiger Zeit eine milchige Trübung; offenbar entstanden durch Ausscheidung von Hanfölsäure. Diese Säure wurde durch Zusatz von Ätzkali gelöst und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die Trübung nicht mehr eintrat. Wird die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther geschüttelt, so erhält man nach dem Verdunsten des Äthers ein Öl, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt und sich ebenfalls als unreine Azelaïnsäure erwies.

e) Mit Kaliumhypermanganat in alkalischer Lösung.

Die Oxydation der Hanfölsäure mit Kaliumhypermanganat in alkalischer Lösung, welche Methode Saytzeff mit Erfolg für Ölsäuren anwendete, verläuft anders als die bis jetzt besprochenen Oxydationen. Man gelangt zu Körpern, welche im Molekül dieselbe Zahl Kohlenstoffatome enthalten wie die Hanfölsäure.

Nach vielfachen Versuchen wurden für die Oxydation folgende Verhältnisse ausgemittelt:

Je 30 Grm. Hanfölsäure wurden mit 36 CC. einer Kalilauge von der Dichte 1·27 verseift, die erhaltene Seife in $1^1/_2$ Litern Wasser gelöst und in diese, auf 0° C. gekühlte Lösung wurden unter fortwährendem Umrühren $1^1/_2$ Liter einer zweiprocentigen Kaliumhypermanganatlösung einfliessen gelassen.

Die Flüssigkeit färbt sich zuerst dunkelgrün und nach einiger Zeit setzt sich Manganhyperoxyd ab. Das Ganze wird zur Beendigung der Oxydation 12 Stunden stehen gelassen.

Wenn man nun vom Manganhyperoxyd abfiltrirt, und das Filtrat mit Schwefelsäure ansäuert, so fällt ein flockiger Niederschlag heraus, welcher neben unverändert gebliebener Hanfölsäure, die bei der Oxydation gebildeten festen, unlöslichen Säuren enthält. Im Filtrat sind die festen, in Wasser die löslichen Säuren enthalten.

Mit einer Partie wurde der Versuch mit Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse durchgeführt und ergab, dass sich aus der angewandten Menge von 30 Grammen der Hanfölsäure: 22 Gramme fester, in Wasser unlöslicher Säuren bilden.

Davon waren 6 Gramm vollständig in Äther unlöslich, in welchen neben einer festen Säure, die unoxydirt gebliebene Hanfölsäure (etwa 10 Gramme) ging.

Von den in Wasser löslichen Säuren haben sich etwa zwei Gramme Azelaïnsäure neben etwas Buttersäure gebildet.

Wie dieser Versuch lehrt, bleibt ein Drittel der Hanfölsäure unoxydirt. Trotzdem empfiehlt es sich nicht, mit grösseren Mengen Kaliumhypermanganat zu arbeiten, da sonst die Ausbeute an dem in Äther unlöslichen Körper, welcher als wichtigstes Oxydationsproduct erscheint, eine viel geringere ist. Die Oxydation ist bei einem grösseren Zusatz von Kaliumhypermanganat eine energischere, und zwar bildet sich dann vorzugsweise Azelaïnsäure.

Wäscht man die ausgeschiedenen, festen Säuren mit Äther nur solange, als nothwendig ist, um die beigemengte Hanfölsäure zu entfernen, so hinterbleibt ein bei 140° C. schmelzender Rückstand, der aus einem Gemenge zweier Körper besteht, von denen der eine, bei 133° C. schmelzende, durch fortgesetztes Waschen

mit Äther entfernt werden kann, so dass der andere bei 160° C. schmelzende rein zurückbleibt.

Man kann dieses Gemenge auch durch wallendes Kochen mit der 2000-fachen Menge Wasser in seine Bestandtheile zerlegen, wobei der bei 133° C. schmelzende Körper zurückbleibt. Die Auskochungen scheiden beim Erkalten die bei 160° C. schmelzende Substanz in Nadeln aus. Dieselbe bildet das wichtigste Oxydationsproduct der Hanfölsäure und sei vorläufig Sativinsäure genannt.

Sativinsäure.

Zur Darstellung der Sativinsäure ist es nicht nöthig, reine Hanfölsäure zu verwenden. Man kann auch von der rohen Säure ausgehen, welche noch feste Fettsäuren enthält.

Die unten angeführten Resultate der Analysen beziehen sich auf Präparate von verschiedener Darstellung, und zwar stellt das Product, dessen Analyse mit

I bezeichnet ist, ein durch anhaltendes Waschen mit Äther von dem bei 133° schmelzenden Product befreite Sativinsäure dar, während die Analysen

II und III eine aus Auskochungen auskrystallisirte, nicht weiter gereinigte Säure betreffen. Analyse

IV wurde mit einer Sativinsäure durchgeführt, die mehrmals aus Wasser, Analyse

V mit einer solchen die aus Alkohol umkrystallisirt war. Das Materiale, welches bei der Analyse

VI angewendet war, wurde durch Kochen mit Kalilauge von 1·27 specifischen Gewicht, Lösen der Seife in Wasser, Ausfällen mit Schwefelsäure und Waschen des flockigen Niederschlages mit Wasser gereinigt.

Die Substanz wurde zur Analyse stets bei 140° C. getrocknet, der Schmelzpunkt war bei allen Partien 160° C. und blieb auch nach dem neuerlichen Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig constant.

Die Elementaranalysen ergaben die folgenden auf Percente bezogenen Zahlenresultate:

	I	II	III	IV	V	VI	Berechnet für $C_{32}H_{62}O_{11}$
C:	61·52	61·49	61·49	61·52	61·54	61·63	61·74
H:	10·24	10·14	9·92	9·98	10·08	10·28	9·96
O:	28·24	28·37	28·59	28·50	28·38	28·09	28·30

Die gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_{32}H_{62}O_{11}$, sonach kann man sich die Sativinsäure durch Zusammentritt zweier Moleküle einer Tetraoxyfettsäure unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden denken.

$$2\,C_{16}H_{32}O_6 - H_2O = C_{32}H_{62}O_{11}.$$

Die Sativinsäure krystallisirt aus Wasser in seidenartig glänzenden, mikroskopischen Nadeln, welche sich fettig anfühlen. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, in Äther, Schwefelkohlenstoff Benzol, und Chloroform. Dagegen löst sie sich in 2000 Theilen siedenden Wassers; sie löst sich in Eisessig, ferner, wenn auch schwer, in Alkohol und in einem Gemenge von Alkohol und Chloroform.

Salze der Sativinsäure.

Das Kalisalz bildet sich beim Kochen der Säure mit einer Lösung von Kaliumcarbonat. Es krystallisirt beim Abkühlen in glänzenden Blättchen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab:

	Berechnet für $C_{32}H_{60}O_{11}K_2$
K....10·75	11·18

Das in gleicher Weise dargestellte Natronsalz bildet glänzende Blättchen und krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser.

Die Analyse ergab: nach dem Trocknen bei 100° C.

	Berechnet für $C_{32}H_{60}O_{11}Na_2$
Na.....6·94	6·91

Das Barytsalz fällt als weisser flockiger Niederschlag beim Vermischen der Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum.

Die Analyse ergab:

		Berechnet für $C_{32}H_{60}O_{11}Ba$
Ba	17·86	18·09

Die übrigen Salze der Sativinsäure können aus dem Ammonsalz durch Fällung mit löslichen neutralen Salzen der betreffenden Metalle erhalten werden. Sie bilden zumeist flockige Niederschläge.

Der bei der Oxydation der Hanfölsäure neben Sativinsäure entstehende, in Wasser vollkommen unlösliche Körper gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	I	II	Berechnet für $C_{32}H_{62}O_9$
C	64·96	64·87	65·09
H	11·15	11·04	10·57
O	23·89	24·09	24·34

Darnach wäre dieser bei 133° schmelzende, in Äther schwer lösliche, in Wasser aber unlösliche Körper aus zwei Molekülen eine Trioxyfettsäure durch Wasseraustritt entstanden:

$$2\,C_{16}H_{32}O_5 - H_2O = C_{32}H_{62}O_9.$$

Die Hanfölsäure gehört zu den Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ und hat, den erhaltenen analytischen Daten zu Folge, dieselbe Zusammensetzung wie die Leinölsäure, nämlich: $C_{16}H_{28}O_2$.

Die Oxydation dieser Säure mit Kaliumhypermanganat liefert Producte, unter welchen sich solche befinden, welche die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten, und deren weiteres Studium, welches wir uns vorbehalten, einen näheren Einblick in die Constitution der Hanfölsäure verspricht.

Dagegen gestaltet das Verhalten der Hanfölsäure zu schmelzendem Ätzkali heute schon, wenn auch mit allem Vorbehalt,

eine Ansicht über die Constitution der Hanfölsäure auszusprechen. Wie früher gesagt wurde, bildet die Hanfölsäure bei dieser Gelegenheit als Hauptproduct: Myristinsäure: $C_{14}H_{28}O_2$, dann Ameisensäure und Essigsäure, und da wohl angenommen werden darf, dass die Spaltung aller Wahrscheinlichkeit nach an jener Stelle stattfindet, an welcher die mehrfache Bindung vorhanden ist, und vor allem an zwei doppelte Bindungen zu denken ist, so dürfte unter den möglichen Formeln, die folgende:

$$\begin{array}{l} C_{14}H_{26}O_2 \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

zulässig erscheinen.

Zur Rechtfertigung dieser Auffassung mag hier darauf hingewiesen werden, dass nach den bisher vorliegenden Untersuchungen fast alle Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ beim Schmelzen mit Kalihydrat in zwei einbasische Fettsäuren zerfallen.

So bildet die Crotonsäure [1] zwei Moleküle Essigsäure. Die Angelikasäure [2] und die Tiglinsäure geben Essigsäure und Propionsäure, die Brenzterebinsäure [3] Essigsäure und Isobuttersäure, die Undecylensäure [4] Essigsäure und Nonylsäure, die Ölsäure [5] Essigsäure und Palmitinsäure, die Erucasäure [6] Essigsäure und Arachinsäure. Nur die Campholsäure [7] scheint eine Ausnahme zu bilden, da beim Verschmelzen derselben mit Ätzkali keine Caprylsäure auftritt.

Von Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$, die für unseren Fall die entscheidenden sind, wurden ebenfalls schon einige auf ihr Verhalten gegen schmelzendes Kali studirt und gefunden, dass

---

1 Kekulé, Annalen d. Chemie 162, p. 216.
2 Ascher, Berl. Ber. 2, p. 685.
3 Wiliams, Berl. Ber. 6, p. 1095.
4 Becker, Berl. Ber. 11, p. 1412.
5 Varrentrapp, Annalen d. Chemie 35. 196.
6 Fitz, Berl. Ber. 4, p. 444.
7 Barth, Annalen d. Chemie. 107, p. 249.

die Undecolsäure[1], Önanthsäure, ferner die Stearolsäure[2] bei niederer Temperatur Hypogäsäure bildet, bei höherer Temperatur entsteht Myristinsäure. Pentinsäure[3] gibt Ameisensäure[4] und Buttersäure; Hexinsäure[4] Ameisensäure und Valeriansäure; Heptinsäure[5] Ameisensäure und Capronsäure.

---

1 Krafft. Berl. Ber. 11, p. 1414.
2 Marasse. Berl. Berl 2, pag. 359.
3 Demarçay. Annales d. chimie [5] 20, pag. 465.
4 Demarçay. Annales d. chimie [5] 20, pag. 468.
5 Demarçay. Annales d. chimie [5] 20, pag, 472.

Zur Gewinnung von Indol aus Derivaten des Orthotoluidins.

Von **J. Mauthner** und **W. Suida.**

(Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Mai 1886.)

Bei den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen sind wir von dem Bestreben geleitet worden, eine möglichst einfache, bequeme und rasch zum Ziele führende Methode der Darstellung von Indol ausfindig zu machen. Es sollte dabei auch besondere Rücksicht auf leichte und billige Beschaffbarkeit des Ausgangsmateriales genommen werden.

Die bisher bekannt gewordenen Methoden [1] der Gewinnung dieses in so vielfacher Richtung interessanten und wichtigen Körpers sind nicht im Stande, den genannten Anforderungen zu entsprechen; die schöne Synthese des Indols von A. Lipp [2] scheint zwar glatt zu verlaufen, dürfte aber ebenfalls dem oben ausgesprochenen Wunsche nach Raschheit und Bequemlichkeit der Durchführung nicht in vollem Masse genügen.

Schon im Jahre 1877 hat Ladenburg [3] in seinen Arbeiten über Condensationsvorgänge in der Orthoreihe die Ansicht ausgesprochen, es müsste möglich sein, von Orthotoluidinderivaten zum Indigblau zu gelangen. Auch bei den Untersuchungen von Baeyer und Caro [4] lieferten Orthotoluidinderivate die beste Ausbeute. Bei dem Umstande, dass Orthotoluidin ein leicht beschaffbares, billiges Material ist, haben wir eine Reihe von

---

[1] Betr. d. Literatur s. Beilstein Handbuch und Lipp Ber. d. D. ch. Ges. XVII. 1067.

[2] L. c.

[3] S. Ber. d. D. ch. Ges. X. 1123.

[4] Ebd. X. 692, 1262.

Derivaten derselben auf ihre Fähigkeit, Indol zu liefern, geprüft, und insbesondere in der bisher noch nicht bekannten Oxal-*o*-toluidsäure eine Substanz gefunden, welche allem Anscheine nach dem gewünschten Zwecke entsprechen dürfte. Trotzdem die Methode, aus ihr Indol zu gewinnen, bis jetzt noch nicht als vollständig ausgebildet betrachtet werden kann, die Versuche in dieser Richtung auch keineswegs abgeschlossen sind, so sehen wir uns dennoch durch die vor kurzem erschienene Mittheilung von Amé Pictet[1] über Bildung von Indolderivaten aus Orthotoluidinabkömmlingen veranlasst, schon jetzt Einiges über den fraglichen Gegenstand mitzutheilen.

Wir haben eine Reihe von theils bekannten, theils neuen Toluidinderivaten und ausser diesen auch einige Abkömmlinge des Anilins auf die Fähigkeit, Indol zu liefern, geprüft. Dabei ergab sich, dass man bei der Destillation mit Zinkstaub aus Phenylglycocoll, seinem Ester und Amid Spuren, aus dem Anilid etwas reichlichere Mengen von einem Körper erhält, welcher die Reactionen des Indols zeigt. Dasselbe gilt vom Tartranilid und Succinanilid. Viel günstigere Resultate haben wir bei der Prüfung folgender Orthotoluidinabkömmlinge constatiren können: Acetylorthotoluidin, Polyformtoluid, Tolylglycocoll, Äthylenditolyldiamin, einer zweiten, bei der Darstellung dieses letzteren aus Äthylenbromid und Orthotoluidin entstehenden Base, ferner Oxal-*o*-toluid und insbesondere Oxal-*o*-toluidsäure. Von diesen Toluidinderivaten sind die vier zuletzt genannten bisher nicht dargestellt worden, wesshalb wir auf ihre Gewinnung und Eigenschaften hier eingehen wollen.

Äthylenditolyldiamin.

Ähnlich dem Verfahren bei der Darstellung von Äthylendiphenyldiamin haben wir diese Base durch Einwirkung von je 1 Mol. Gew. Äthylenbromid auf 2 Mol. Gew. Orthotoluidin erhalten. Das Gemenge der beiden Flüssigkeiten wurde am Rückflusskühler bis zur Beendigung der Reaction erhitzt, die resultirende gummiartige Masse mit Kalilauge behandelt und das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XIX. 1063.

Der nach dem Abdestilliren des Äthers erhaltene Rückstand liess sich durch Alkohol in zwei Körper trennen. Der leichter lösliche Antheil wurde als schwefelsaures Salz gefällt und ausgewaschen. Eine vorläufige Schwefelsäurebestimmung in dem Sulfat gab folgende Zahlen:

0·2433 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0·1639 Grm. Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2SO_4H_2$	Gefunden
SO_4H_2....28·99%	28·33%

Die aus dem Sulfat dargestellte Base ergab nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure folgende Zahlen:

0·3099 Grm. gaben 0·2489 Grm. Wasser und 0·9096 Grm. Kohlensäure;

0·3278 Grm. gaben 35·6 Cc. Stickstoff bei 24·2° C. und 749 Mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2$	Gefunden I	Gefunden II
C....80·00%	80·05%	—
H.... 8·33	8·88	—
N....11·67	—	11·98

Aus heissem, verdünnten Weingeist fällt Athylenditolyldiamin zunächst in der Form feiner Öltröpfchen heraus, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. In Wasser ist es nahezu unlöslich, in Alkohol und Eisessig leicht löslich, aus diesen Lösungsmitteln durch Wasser fällbar. Aus Ligroïn kann man die Base in grossen rhombischen Tafeln erhalten, die den Schmelzpunkt bei 75—76° zeigen. Mit concentrirter Salpetersäure gibt die Verbindung eine tiefpurpurroth gefärbte Lösung, in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt, liefert sie eine sich ölig abscheidende Nitrosoverbindung; Eisenchlorid erzeugt beim Erwärmen eine tiefbraune Färbung. In salzsaurer Lösung mit Platinchlorid versetzt liefert die Base ein hellgelb gefärbtes Platindoppelsalz von der Formel $C_{16}H_{20}N_2 . 2\,HCl . PtCl_4$;

0·3134 Grm. gaben 0·0922 Grm. Platin.

Berechnet	Gefunden
Pt....29·96%	29·41%

Mit Zinkstaub erhitzt gibt die Base, wie schon erwähnt, Indol.

Diäthylenditolyldiamin.

Die bei der Darstellung des eben beschriebenen Körpers erhaltene, in Alkohol schwer lösliche Substanz wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 170—171° C. erhalten. Auf Grund der analogen Gewinnung des Diäthylendiphenyldiamins vermutheten wir in dem vorliegenden Körper die in der Überschrift genannte tertiäre Base, was durch die Ergebnisse der Analyse bestätigt wurde:

0·2214 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0·1669 Grm. Wasser und 0·6286 Grm. Kohlensäure.

0·3742 Grm. gaben 36·25 CC. Stickstoff bei 24·0° C. und 750·3 Mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{18}H_{22}N_2$	Gefunden
C....81·20%	81·10%
H.... 8·27	8·77
N....10·52	10·72

Die salzsaure Lösung auch dieser Base gibt mit Platinchlorid ein hellgelbes, unlösliches Doppelsalz; dieselbe Lösung erzeugt mit Natriumnitrit keine Fällung; die Base gibt mit Salpetersäure keine Rothfärbung und färbt sich auch mit Eisenchlorid nicht dunkelbraun; sie liefert bei der Destillation über Zinkstaub ebenfalls Indol.

Oxal-*o*-toluid.

Je 20 Grm. Orthotoluidin wurden mit 13·6 Grm. Oxalsäureäthylester erhitzt, die Masse in verdünnte Salzsäure gegossen, gewaschen und hierauf aus heissem Alkohol umkrystallisirt

wodurch das Toluid in der Form weisser Schuppen gewonnen wurde. Seinen Schmelzpunkt fanden wir auffallender Weise viel niedriger als der des Oxanilids ist, nämlich bei 188—190° C. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

0·3975 Grm. gaben 37·9 CC. bei 18·0° C. und 752·6 Mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
N....10·44%	10·89%

In seinen Eigenschaften schliesst sich das Oxal-*o*-toluid ganz dem Oxanilid an; mit Zinkstaub erhitzt gibt es Indol.

Oxal-*o*-toluidsäure.

Ebensowenig wie die Darstellung des Oxal-*o*-toluids auf dem Wege gelingt, der zur Gewinnung von Oxanilid führt, ist es bisher gelungen, die Oxal-*o*-toluidsäure in analoger Weise herzustellen, wie die Oxanilsäure. Nachdem sich jedoch gezeigt hatte, dass bei der Einwirkung von Orthotoluidin auf Oxalsäureaethylester das Oxal-*o*-toluid erhalten werden kann, war es naheliegend, die Darstellung der Oxal-*o*-toluidsäure in der Weise zu versuchen, dass man das Toluidin auf äthyloxalsaures Kalium einwirken liess. Wir verfuhren in folgender Weise:

Je 30 Grm. feingepulvertes äthyloxalsaures Kalium wurden mit 25 CC. (etwas mehr als die theoretische Menge) Orthotoluidin in einem Kölbchen übergossen und das Gemenge in einem Metallbade auf 180—190° C. erhitzt. Die Masse schmilzt nach einiger Zeit, geräth in lebhaftes Schäumen und es entweichen beträchtliche Mengen von Alkohol. Wenn die Reaction beendigt ist, wird die Masse fest. Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen, von etwas Unlöslichem abfiltrirt und zur Darstellung der freien Säure mit Schwefelsäure übersättigt, wodurch ein dichter Krystallbrei abgeschieden wird. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird die Säure in der Form feiner, farbloser Nadeln rein erhalten. Aus den Mutterlaugen lassen sich durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther noch beträchtliche Mengen der Säure in

etwas minder reinem Zustande gewinnen. Die Gesammtausbeute beträgt circa 80 Procent der theoretischen Menge.

Die aus Wasser umkrystallisirte Säure enthält ein Molekül Krystallwasser, das im Vacuum über Schwefelsäure entweicht.

0·2902 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren 0·0253 Grm. Wasser.

Berechnet für $C_9H_9NO_3 + H_2O$	Gefunden
H_2O.... 9·13%	8·72%

0·2647 Grm. der wasserfreien Säure gaben 0·1191 Grm. Wasser und 0·5839 Grm. Kohlensäure.

Berechnet für $C_9H_9NO_3$	Gefunden
C....60·39%	60·16%
H.... 5·00	5·02

Die Oxal-*o*-toluidsäure löst sich schwer in kaltem Wasser, in heissem Wasser leicht auf; ebenso wird dieselbe von Alkohol ziemlich leicht, von Äther und Chloroform schwieriger, gar nicht von Petroleumäther aufgenommen, unter Wasser erwärmt schmilzt sie zu einem Öl. Wird die krystallwasserhältige Säure längere Zeit auf 100—110° C. erhitzt, so tritt Zersetzung ein. Im Röhrchen erhitzt schmilzt sie ziemlich scharf bei 136—137°, scheinbar auch unter Zersetzung (Gasentwicklung). Die bei 90—100° oder über Schwefelsäure getrocknete Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; im Capillarrohr sintert sie bei 130° zusammen und zersetzt sich allmälig unter Erweichen und Schäumen.

Erhitzt man die Säure über freiem Feuer, so tritt reichliche Gasentwicklung ein, das Destillat zeigt schwachen Isonitrilgeruch und besteht der Hauptmasse nach aus Orthotoluidin.

Mit concentrirter Kalilauge erwärmt geht die Säure zunächst in Lösung, nach einiger Zeit tritt plötzlich eine Trübung von ausgeschiedenem Orthotoluidin ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure bereits in der Kälte auf, beim Erwärmen der Lösung stellt sich eine reichliche Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ein.

In concentrirter Salpetersäure wird die Oxal-*o*-toluidsäure mit rother Farbe leicht gelöst.

Die wässerige Lösung der freien Säure gibt mit den Lösungen zahlreicher Metallsalze Niederschläge; die entstehenden Salze sind nicht immer mit jenen identisch, welche sich durch doppelte Umsetzung aus dem Kaliumsalze der Säure ergeben. Dieses letztere, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt feine, seidenglänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln dar, seine Lösungen erzeugen mit Baryum- und Calciumverbindungen weisse Niederschläge der normalen Salze, mit Eisenoxydsalzen gelbe, mit Kupfersalzen je nach den Bedingungen weisse und grüne Niederschläge.

Calciumsalz. In Lösungen der freien Säure durch Fällung mit Chlorcalcium erhalten, stellt dasselbe farblose, schwer lösliche Nadeln dar.

0·3372 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0·048 Grm. Calciumoxyd.

Berechnet	Gefunden
Ca .... 10·10%	10·17%

Baryumsalz. In analoger Weise mittelst Chlorbaryum gewonnen, bildet dasselbe farblose, auch in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche 1 Molecül Krystallwasser enthalten, das erst bei etwa 140° entweicht.

0·4479 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes lieferten 0·2052 Grm. schwefelsauren Baryt.

Berechnet für $(C_9H_8NO_3)_2Ba+H_2O$	Gefunden
Ba....26·41%	26·93%

0·4478 Grm. des bei 105° getrockneten Salzes verloren bei 140° 0·0137 Grm. Wasser.

Berechnet für $(C_9H_8NO_3)_2Ba+H_2O$	Gefunden
H_2O.... 3·52%	3·05%

0·4189 Grm. des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0·198 Grm. Baryumsulfat.

Berechnet für $(C_9H_8NO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba....27·77%	27·79%

Silbersalz. Dasselbe wird durch Ausfällen einer Lösung der freien Säure mit Silbernitrat in der Form von schwer löslichen, perlmutterglänzenden Blättchen gewonnen, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Trocknen bei 100° C. folgende analytische Daten lieferten:

0·3074 Grm. gaben 0·1161 Grm. Silber,
0·3070 „ „ 0·1153 „ „
0·3650 „ „ 0·0921 „ Wasser
und 0·5061 „ Kohlensäure.

0·4793 Grm. gaben 21·8 CC. Stickstoff bei 10·8° C. und 740·9 Mm. Barometerstand.

Berechnet $C_9H_8NO_3Ag$	Gefunden I	II	III	IV
C....37·80%	—	—	37·82	—
H ... 2·80	—	—	2·81	—
Ag...37·70	37·77	37·56	—	—
N.... 4·90	—	—	—	5·26

Eine Lösung der Säure erzeugt, anders als eine solche des Kaliumsalzes, mit Eisenoxydsalzen einen tief orangegefärbten, im Überschuss der letzteren löslichen Niederschlag. Beim Erwärmen einer derartigen Lösung färbt sich die Flüssigkeit tief rothbraun, unter Auftreten eines intensiven Chinongeruches. Kupfersulfat erzeugt in der Lösung der freien Säure einen bläulich-weissen, Kupferacetat einen gelbgrünen Niederschlag. Quecksilberchlorid gibt weder mit der freien Säure noch mit ihrem Kaliumsalz unlösliche Verbindungen.

Indol.

Zur Darstellung der eben beschriebenen Säure wurden wir von der Erwartung geleitet, dass dieselbe unter Abspaltung von

Kohlensäure und Wasser Indol zu liefern im Stande sein werde, nach der Gleichung:

$$C_9H_9NO_3 = H_2O + CO_2 + C_8H_7N.$$

In der That kann man durch Erhitzen der Säure mit Zinkstaub leicht Indol gewinnen. Günstigere Resultate scheinen erhalten zu werden, wenn man gewisse Salze der trockenen Destillation unterwirft. So liefert beispielsweise das Kaliumsalz auf diese Weise leicht Indol.

Nach den bisher angestellten Versuchen hat es sich als am zweckmässigsten ergeben, das Baryumsalz der trockenen Destillation zu unterwerfen. Wir sind dabei in folgender Weise verfahren:

Je 10 Grm. des aus der Lösung des rohen Kaliumsalzes kochend heiss durch Chlorbaryum gefällten, hierauf auf dem Wasserbade getrockneten Barytsalzes wurden in kleinen, tubulirten Retorten rasch erhitzt; das Salz schmilzt zum Theile zusammen, es gehen reichlich weisse Dämpfe über, welche sich zu einer gelben, von farblosen Krystallen durchsetzten Flüssigkeit verdichten. Das flüssige Destillat konnte durch Äther vollständig von den Krystallen getrennt werden, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in der Form farbloser Nadeln rein gewonnen wurden. Diese zeigten den Schmelzpunkt bei 247—248° C., waren in Wasser gar nicht, selbst in kochendem Alkohol nur schwer löslich. Die Analyse ergab folgende Werte:

0·3029 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0·186 Grm. Wasser und 0·834 Grm. Kohlensäure;

0·2526 Grm. gaben 26·9 CC. Stickstoff bei 17·1° C. und 753·8 Mm. Luftdruck.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$	Gefunden I	Gefunden II
C.... 75·00%	75·09	—%
H.... 6·66	6·82	—
N.... 11·66	—	12·23

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Körpers lassen in ihm den von Girard[1] entdeckten, von Lachmann[2] und Neville und Winther[3] genauer studirten Di-*o*-tolyl-Harnstoff erkennen. Seine Entstehung ist wahrscheinlich auf intermediäre Bildung von Orthotolylisocyanat zurückzuführen, welches nach den Versuchen von Neville und Winther bei der Einwirkung von Wasser diesen Harnstoff liefert.

Die ätherische Lösung des flüssigen Antheiles vom Destillat aus dem Oxal-*o*-toluidsauren Baryum wurde zur Entfernung von primären Basen mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, abgehoben und der Äther abdestillirt. Die rückständige ölige Masse, in Benzol aufgenommen und mit Picrinsäurebenzol versetzt, färbte sich tief dunkelroth und schied auf Zusatz von Petroleumäther reichliche Mengen von dunkelroth gefärbten Nadeln ab.

Diese wurden aus wenig heissem Benzol umkrystallisirt, wobei eine beträchtliche Menge einer noch nicht näher untersuchten gelben, aus Alkohol in schönen Prismen krystallisirenden Verbindung ungelöst zurückblieb. Die aus der Benzollösung erhaltenen Krystalle wurden mit Ammoniak übergossen, hierauf wurde im Dampfstrom übergetrieben. Das milchig getrübte Destillat schied noch während der Operation farblose Blätter von charakteristischem Indolgeruche ab. Dieselben wurden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und zeigten den Schmelzpunkt von 51—52° C. Bei der Analyse wurden folgende Werte erhalten.

0·2002 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·6010 Grm. Kohlensäure;

0·2019 Grm. gaben 0·1152 Grm. Wasser und 0·6018 Grm. Kohlensäure;

0·2954 Grm. gaben 31·3 CC. Stickstoff bei 18·8° C. und 752·8 Mm. Barometerstand.

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. VI. 444.
[2] Ebd. XII. 1349.
[3] Ebd. XII. 2325.

Berechnet für C_8H_7N	Gefunden I	II	III
C....82·05%	81·87	81·29	—
H.... 5·98	—	6·33	—
N....11·96	—	—	12·06

Der auf die beschriebene Weise erhaltene Körper zeigt vollkommen das Verhalten und die Eigenschaften des Indols; mit Schwefelsäure und einer Spur Natriumnitrit versetzt, scheidet die wässerige Lösung prächtig roth gefärbte Flocken ab, die Dämpfe der kochenden wässerigen Lösung färben mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz violettroth, Nitroprussidnatrium und Kalilauge[1] ertheilen der Lösung tief violette Farbe, die auf Zusatz von Essigsäure schön blau wird.

Da die Gewinnung der Oxal-*o*-toluidsäure, sowie ihrer Salze eine sehr einfache und glatte Operation ist, so wollen wir unsere Versuche, Indol in reichlicherer Menge aus ihr oder ihren Derivaten darzustellen, durch weitere Modificationen der Methode fortsetzen; die geschilderte Art der Indolbereitung lässt jedoch auch die Möglichkeit offen, aus Derivaten des Orthotoluidins oder seiner Homologen im Kern substituirte Indolkörper zu gewinnen. Diesbezügliche Versuche sind im Gange.

[1] s. E. Legal, Ber. d. D. chem. Ges. XVII. Ref. pag. 503. Centr. f. d. med. Wiss. 1883. 613.

Zur Kenntniss einiger cholinartiger Verbindungen.

Von stud. med. **Ladislaus Niemiłowicz.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Mai 1886.)

Die interessanten Untersuchungen über die Producte der Fleisch-, Eiweiss- und Gelatinefäulniss, welche von Nencki, Gautier Étard, Brieger, Pouchet, H. und E. Salkowsky und Anderen ausgeführt worden sind, haben eine Reihe von chemisch-charakterisirten Substanzen kennen gelehrt, welche zum Theil als die Träger der toxischen Wirkung dieser Fäulnissproducte zu betrachten sind. Selmi hat bereits die Existenz solcher alkaloidartig wirkender Basen in denselben vermuthet und bezeichnete sie als Ptomaine. Die wichtigsten Körper, die sich bei dieser Zersetzung bilden und die von den genannten Forschern isolirt wurden, sind unter anderen Neurin, Neuridin, Gadinin, Di- und Trimethylamin, Parvolin, Hydrocollidin, Oxybetain (von Pouchet), Muscarin etc.

Viele dieser Verbindungen waren in Bezug auf ihre chemische Constitution schon seit lange bekannt und einige derselben auch synthetisch dargestellt worden, wie das Neurin von A. Wurtz[1], das Betain von Liebreich[2] etc. Diese Basen, sowie auch wahrscheinlich viele andere Leichenalkaloide lassen sich wohl als Trimethylammoniumderivate bezeichnen. Dies beweist die erst kürzlich von Berlinerblau[3] ausgeführte Synthese des Muscarinäthers.

Die interessante toxische Wirkung des Neurins und der mit diesem verwandten Producte hat mich veranlasst, die Reaction

[1] Annal. d. Chem. et Pharm., Suppl. 6, p. 116 und p. 197.

[2] Berl. Ber. II, p. 12.

[3] Berl. Ber. XVII, p. 1139.

des Trimethylamins auf Chloride zu studieren, um so möglicherweise neue ptomainartige Substanzen herzustellen, von welchen sich erwarten liess, dass sie durch interessante physiologische Wirkungen ausgezeichnet seien.

Die Resultate, die ich bei einer in dieser Richtung ausgeführten Untersuchung erhalten habe, und welche sich vorläufig auf zwei Chloride erstrecken, erlaube ich mir im Nachfolgenden mitzutheilen.

Die Substanzen, von welchen ich ausgegangen bin, waren: das Monochloraceton und das symmetrische Dichlorhydrin. Letzterer Körper schien mir schon deswegen ein besonderes Interesse zu beanspruchen, da es wissenwerth erschien, ob die Addition des Trimethylamins in einem solchen Dichlorid sich nur ein- oder auch zweimal vollzieht.

Einwirkung von Trimethylamin auf Monochloraceton.

Wird Trimethylamin mit Monochloraceton[1] zusammengebracht, so verbinden sich die beiden Körper unter bedeutender Wärmeentwickelung und es entsteht eine weisse krystallinische Salzmasse, aber ein ziemlich bedeutender Theil wird in eine zähe braungelbe, schmierige Masse verwandelt, aus welcher die krystallinische Substanz kaum abzuscheiden ist.

Um die neue Verbindung, welche ich Koprinchlorid nennen will, in reiner Form und in grösserer Quantität zu erhalten, ist es nothwendig, die nachstehende Vorschrift einzuhalten.

Ein Theil sorgfältig getrocknetes Monochloraceton wird in circa 30 Theilen Äther, welcher höchst sorgfältig getrocknet und alkoholfrei gemacht werden muss, gelöst. Diese Lösung wird erst durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz abgekühlt und dann wird in dieselbe sorgfältig getrocknetes Trimethylamin eingeleitet. Schon während des Einleitens tritt die Bildung von weissen, feinen, schwach glänzenden Kryställchen ein, die sich

[1] Das Monochloraceton habe ich nach der Methode von Borsche und Fittig (Annal. de Chem. et Pharm. 133, 111, siehe C. Bischoff, Berl. Ber. V, p. 863) hergestellt und habe nach wiederholtem Fractioniren nur jene Partie zu meinen Versuchen verwendet, die zwischen 119° bis 119·5° C. überging.

in grösserer Menge ausscheiden, wenn, so lange Trimethylamin eingeleitet wird, dass die Gewichtszunahme circa 20% über die theoretisch nothwendige beträgt und die so gesättigte Lösung während mehrerer Stunden bei niederer Temperatur sich selbst überlassen wird.

Nachdem keine Vermehrung der ausgeschiedenen Krystalle zu beobachten war, wurde der stark trimethylaminhaltige Äther abgegossen, die Krystalle mit der Pumpe abgesaugt und mit absolut trockenem Äther so lange gewaschen, bis eine Probe des ablaufenden Äthers beim Verdunsten keinen Rückstand hinterliess. Diese Operation muss möglichst rasch ausgeführt werden, weil das Koprinchlorid ausserordentlich hygrosscopisch ist. Durch das Waschen mit Äther wird eine kleine Menge von Monochloraceton entfernt, welche sich der Einwirkung des Trimethylamins entzogen hat. Hierauf wird die Substanz vom Trichter abgenommen und sofort unter den Exsicator gebracht, um sie vor feuchter Luft zu schützen.

Das Koprinchlorid ist in Wasser äusserst zerfliesslich. Auch absoluter Methyl- und Äthylalkohol lösen dasselbe schon in der Kälte leicht auf. Aus diesen Lösungen krystallisirt die Verbindung erst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure aus. Desshalb kann die Verbindung durch Umkrystallisiren nicht gereinigt, und auch kaum von den letzten Spuren Wasser durch Trocknen befreit werden. Desshalb habe ich auf die Analyse derselben verzichtet, habe aber die Formel durch die Untersuchung des schön krystallisirten Platin und Golddoppelsalzes festgestellt.

Das Koprinchlorid gibt die folgenden Reactionen. (Zu denselben wurde eine ungefähr 10%ige Lösung des Salzes verwendet.) Sie gibt auf Zusatz von phosphormolybdän- oder phosphorwolframsaurem Natron einen weissen Niederschlag. Eine concentrirte Tanninlösung wird weiss gefällt, der Niederschlag ist in einem Überschuss von Wasser leicht löslich. Jodjodkalium ruft eine braunrothe Fällung hervor. Eine Jodwismuthjodkalium-Lösung erzeugt einen ziegelrothen Niederschlag. Durch Bromwasser wird die Lösung gelb gefällt.

Platindoppelverbindung des Koprinchlorid.

Diese schön krystallisirte Verbindung scheidet sich aus einer Lösung des Koprinchlorids ab, wenn man derselben einige Tropfen Salzsäure und eine concentrirte Lösung von Platinchlorid zusetzt. Die Verbindung bildet gelbrothe Krystallnadeln, welche dem monoklinen Krystallsysteme anzugehören scheinen. Obwohl die Krystalle eine beträchtliche Grösse erreichen und auch ziemlich lebhaften Glanz besitzen, konnten sie doch einer krystallographischen Untersuchung nicht unterzogen werden, weil fast alle Flächen rauh und uneben sind. Dieser Übelstand kann auch nicht durch wiederholtes Umkrystallisiren behoben werden.

Behufs Reinigung habe ich die erste Krystallausscheidung von der Mutterlauge getrennt und öfters aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Die Verbindung ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

Die Analysen der bei 105° getrockneten Verbindung ergaben folgende Resultate.

I. 0·4120 Grm. Substanz gaben 0·3412 Grm. CO_2 und 0·1620 Grm. H_2O.
II. 0·4843 „ „ „ 18·55 CC. Stickstoff bei 755·1 Mm. u. 17·6° C.
III. 0·1422 „ „ „ 0·1918 Grm. Chlorsilber.
IV. 0·2339 „ „ „ 0·0711 „ Platin.
V. 0·1933 „ „ „ 0·0585 „ „

	In 100 Theilen				
	I	II	III	IV	V
C.....	22·58	—	—	—	—
H.....	4·36	—	—	—	—
N.....	—	4·39	—	—	—
Cl	—	—	33·38	—	—
Pt	—	—	—	30·48	30·26

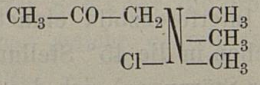
Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel

$$C_{12}H_{28}N_2O_2Cl_6Pt,$$

welche verlangt in 100 Theilen

	Berechnet	Gefunden
C	22·54	22·58
H	4·38	4·36
N	4·38	4·39
Cl	33·33	33·38
Pt	30·36	30·37

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen der Platindoppelverbindung beweisen, dass das Koprinchlorid, welches durch die Vereinigung von Monochloraceton und Trimethylamin entstanden ist, nach der Formel



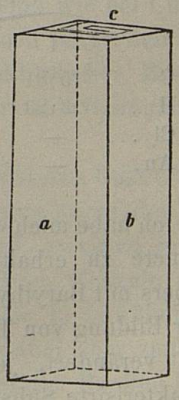
zusammengesetzt ist und die Bildung desselben conform der Bildung des Cholins, Betains, Muscarins erfolgt.

Die gegebene Zusammensetzung wird auch bestätigt durch die Resultate, welche ich bei der Untersuchung des

Golddoppelsalzes des Koprinchlorids

erhalten habe.

Diese Verbindung scheidet sich ab, wenn zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Koprinchlorids Goldchlorid zugegeben wird. Schon nach kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit einem Haufwerk feiner lichtgold gefärbter Nadeln, die von der Mutterlauge getrennt, in verdünnter Salzsäure gelöst, sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels über Schwefelsäure in grossen Dicken stark glänzenden Prismen wieder abscheiden.



Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle, ohne Zersetzung zu erleiden. Der Schmelzpunkt wurde bei 139·5° gefunden.

Herr E. Palla hatte die Freundlichkeit gehabt, im Laboratorium des Herrn Prof. Schrauf die Krystalle einer Untersuchung zu unterziehen. Er theilt hierüber mit:

„Die Verbindung stellt dicke nach der *c*-Achse entwickelte Säulen dar, welche eine Länge bis zu 8 Mm. und eine Dicke von circa $1^1/_2$ Mm. besitzen. Die Krystalle sind selten Einzelkrystalle, sondern zumeist penetrirende Individuen und zeigen an der Endfläche häufig sehr schöne Skelettbildung. Die vorkommenden Flächen gehören den drei Pinakoiden an, ihre Neigung zu einander beträgt genau 90°. Die optische Untersuchung ergibt, dass die Substanz dem pentasymetrischen Systeme angehört. Spaltblättchen parallel der Endfläche zeigen nur sehr schwache und keineswegs orientirte Auslöschung. Zwischen den beiden Nicols erscheint das Interferenzbild einachsiger Körper, bringt man jedoch die Blättchen in die 45° Stellung, so sieht man, dass (wohl in Folge innerer Störungen) sich das Achsenkreuz in zwei Hyperbel auflöst, die kantenwärts liegen. Optisch positiv. Bei offenen Hyperbeln wurde $\rho > v$ gefunden. Der scheinbare Achsenwinkel beträgt einige Grade."

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab Werthe, welche mit den für die Formel $C_6H_{14}ONCl + AuCl_3$ berechnet, vollkommen übereinstimmen.

I. 0·3384 Grm. Substanz gaben 0·1962 Grm. CO_2 und 0·0985 Grm. H_2O.
II. 0·3090 „ „ „ 0·3949 „ Chlorsilber.
III. 0·2338 „ „ „ 0·1021 „ Gold.

	In 100 Theilen			$C_6H_{14}ONCl + AuCl_3$
	I	II	III	
C	15·81	--	—	15·85
H	3·23	—	—	3·08
Cl ...	—	31·63	—	31·27
Au ...	—	—	43·66	43·17

Ich habe mich vergeblich bemüht, aus dem Koprin Spaltungsproducte zu erhalten. Bei Behandlung einer Lösung dieses Körpers mit Barythydrat wird ein kleiner Theil derselben zersetzt unter Bildung von Trimethylamin, bei weitem der grössere Theil wird verändert, jedoch lassen sich aus der Reactionsmasse charakterisirte Substanzen nicht gewinnen.

Ebenso resultatlos blieb ein Reductionsversuch mit Zinn und Salzsäure, welcher darauf abzielte, ein Product herzustellen,

welches statt der CO-Gruppe die CH.OH-Gruppe enthält. Das Koprin wird hiebei nicht verändert.

Auch gelang es nicht die freie Base durch die Einwirkung von feuchtem Silberoxyde abzuscheiden, weil beim Verdunsten der Lösung Braunfärbung und Zersetzung der Substanz eintritt.

Wohl lässt sich durch die Wechselwirkung von schwefelsaurem Silber auf Koprinchlorid das schwefelsaure Salz herstellen, doch ist dasselbe äusserst zerfliesslich und eignete sich aus diesem Grunde nicht für eine weitere Untersuchung.

Was die physiologischen Wirkungen des Koprinchlorids betrifft, so hat Herr Prof. S. Exner die grosse Güte gehabt, Versuche anzustellen, über welche er mir freundlichst gestattete, Folgendes mitzutheilen:

„Um mir bei der kurz zugemessenen Zeit in den gröbsten Umrissen eine Vorstellung über die physiologische Wirkung Ihrer neuen Verbindung zu bilden, stellte ich eine 5%ige wässerige Lösung derselben her und machte mit dieser eine Reihe von Versuchen, zunächst an Fröschen.

Es zeigte sich eine Wirkung, welche der des Curare in hohem Grade ähnlich, aber doch nicht mit derselben identisch ist. Das neue Gift theilt die Eigenschaft des Curare, die Function der Nervenstämme, wenn überhaupt, doch erst in zweiter Linie zu alteriren, ebenso die des Centralnervensystems, und lässt die Muskeln zwar nicht in dem Grade wie dieses, aber doch in ähnlicher Weise ungeschädigt. Die Blutgefässe sind wie bei Curarewirkung stark dilatirt, das Herz schlägt noch lange Zeit nach Eintritt voller Bewegungslosigkeit aller willkürlicher Muskeln fort. Direct functionsunfähig werden die Nervenendigungen der willkürlichen Muskeln.

Ein Unterschied gegenüber der Curarewirkung liegt erstens darin, dass die Erregbarkeit der Muskelsubstanz durch das neue Gift, wenn auch nur wenig, herabgesetzt wird, zweitens in dem Umstande, dass die vergifteten Thiere in ihren Muskeln einen gewissen Tonus bewahren, so dass z. B. ein in gewöhnlicher Weise sitzender Frosch bewegungslos wird, dabei aber zunächst seine Stellung bewahrt, so dass man ihn auf den Rücken legen und wieder hinsetzen kann, ohne dass er durch seine Stellung den eingetretenen Scheintod verräth.

Die subcutane Injection von 0·5 CC. der genannten Lösung machten einen Frosch in 2—5 Minuten nahezu und nach Verlauf von 15—20 Minuten vollkommen bewegungslos.

Ich lasse zur Illustrirung des Mitgetheilten ein paar Versuchsprotokolle im Auszuge folgen:

18. Mai 1886. Einem Frosch wird um 9 Uhr 45 Minuten die linke Arteria poplitea unterbunden, dann unter die Rückenhaut 0·5 CC. der Lösung injicirt. 9 Uhr 50 Minuten: Der Frosch lässt sich, ohne seine Stellung zu verändern, auf den Rücken legen. 10 Uhr 45 Minuten: Reizung des rechten Nervus ischiadicus durch Inductionsschläge; der rechte Schenkel zuckt nicht, wohl aber der linke Unterschenkel (Reflexzuckung). Durchschneidung des Nervus ischiadicus dex. dicht am Beckeneintritt, Reizung des peripherischen Stumpfes gibt auch bei ganz aufgeschobener Inductionsspirale keine Zuckung des gleichseitigen Schenkels. Präparation des Plexus iliacus sin. Bei Reizung desselben zucken die Muskeln des linken Unterschenkels, aber nicht die des Oberschenkels.

17. Mai 1886. Einem Frosche wird der linke Oberschenkel nahe an der Hüfte umschnürt, dann unter die Rückenhaut 0·5 CC. der Lösung gespritzt. Man bemerkt Röthung der Haut wie nach Verabreichung von Curare. Nachdem er bewegungslos geworden war, wurde jede Pfote der Hinterbeine mit einer Elektrode verbunden. Schickte man durch diese Elektroden die Ströme eines Slitteninductoriums, so zuckte der unterbundene (nicht vergiftete Schenkel) noch bei einem Rollenabstande von 15 Ctm., während der nicht unterbundene erst beim Rollenabstand von 10 Ctm. zu zucken begann. Unterbrechungen eines constanten Stromes, dessen Intensität durch ein Du Bois'sches Rheocord abgestuft wurde, ergaben Zuckungen im unterbundenen Schenkel, wenn der Widerstand der Nebenschliessung 2·01 der Rheocordscala betrug, während der vergiftete Schenkel auch bei Widerstand 10 noch nicht sicher zuckte.

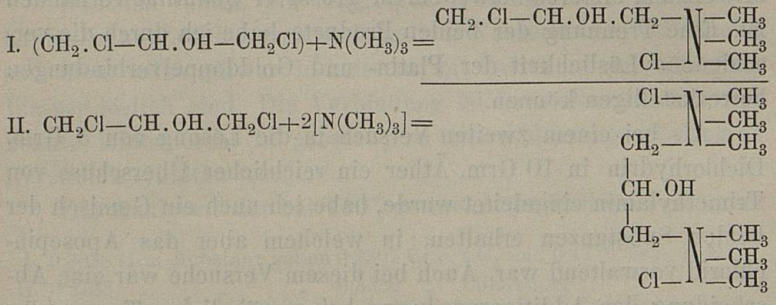
Würde das Thier mit Curare vergiftet worden sein, so würde die letztgenannte Art der Reizung näherungsweise gleiche Erregbarkeit der beiden Schenkel ergeben haben.

Was die Wirkung des Giftes auf Säugethiere anbelangt, so kann ich nur anführen, dass ein nicht ganz erwachsenes Kaninchen, dem 2 CC. der Lösung subcutan injicirt wurden,

abgesehen von einem nach 15 Minuten eintretenden Speichelfluss, keine augenfälligen Störungen zeigte, dass hingegen ein Kaninchen ähnlicher Grösse bei Injection von 1·5 CC. in die Vena jugularis an ähnlichen Erscheinungen wie bei Curarevergiftung zu Grunde ging; Reizung des Nervus ischiadicus erzeugte keine Zuckungen in den von ihm versorgten Muskeln, auch wenn die secundäre Spirale des Schlittenapparates vollkommen über die primäre geschoben war, während die Muskeln, direct gereizt, sich als leistungsfähig herausstellten."

Einwirkung von Trimethylamin auf das Dichlorhydrin.

Dieselbe kann in der Art erfolgen, dass im Sinne der Gleichungen



die Anlagerung von einem oder zwei Molekülen Trimethylamin an das Dichlorhydrin stattfinden kann. In der That finden, wie ich mich überzeugt habe, beide Reactionen statt. Das im Sinne der Gleichung I gebildete Product will ich mit dem Namen Sepinchlorid, das der II. Gleichung entsprechende als Aposepinchlorid[1] bezeichnen.

Je nach Umständen entsteht bald das eine, bald das andere als Hauptproduct.

Wird in die ätherische Lösung von 6 Grm. Dichlorhydrin (welches vorher sorgfältigst gereinigt und getrocknet wurde) unter Abkühlung Trimethylamin (vollständig getrocknet), welches

[1] Diese Namen leite ich von dem griechischen Worte σῆψις (Verwesung) ab, beide Körper verbreiten nämlich bei der Zersetzung an der Luft einen intensiven Moschussgeruch.

aus 4 Grm. salzsaurem Salz[1] entwickelt wurde, eingeleitet, so erfolgt trotz mehrtägigem Stehen die Abscheidung eines Additionsproductes nicht und ich habe deswegen die gleich nach dem Einleiten des Trimethylamins zugeschmolzelnen Röhren im Wasserbade während 48 Stunden erhitzt.

Nach dem Abkühlen war die Röhre mit einer reichlichen Ausscheidung einer weissen, glänzenden, feinkrystallinischen Masse erfüllt. Dieselbe wurde auf einem Saugfilter gesammelt und mit einer grösseren Menge absoluten Äthers gewaschen. Diese Operation hat den Zweck, die kleinen der Reaction entgangenen Mengen von Dichlorhydrin zu entfernen.

Das krystallinische Reactionsproduct besteht aus dem Gemenge der Chlorverbindungen des Sepins und des Aposepins, in welchem ersteres beiweitem in grösserer Quantität vorhanden ist. Eine Trennung der beiden Producte habe ich durch die verschiedene Löslichkeit der Platin- und Golddoppelverbindungen bewerkstelligen können.

Als bei einem zweiten Versuch in die Lösung von 3 Grm. Dichlorhydrin in 10 Grm. Äther ein reichlicher Überschuss von Trimethylamin eingeleitet wurde, habe ich auch ein Gemisch der beiden Substanzen erhalten, in welchem aber das Aposepinchlorid vorwaltend war. Auch bei diesem Versuche war eine Abscheidung des Additionsproductes bei gewöhnlicher Temperatur nicht erfolgt und auch hier musste durch Erhitzen (48 Stunden auf 100° C.) die Reaction eingeleitet werden. Das endlich abgeschiedene etwas gelbliche Product zeigte in seinem äusseren Aussehen keine wesentliche Verschiedenheit von dem beim ersten Versuche erhaltenen.

Die Trennung der wie vorbeschrieben gewonnenen Substanzgemische wurde in folgender Weise vorgenommen.

Die in verdünnter Salzsäure gelösten Substanzen wurden mit einer concentrischen Lösung von Platinchlorid versetzt, wodurch schon nach kurzer Zeit die Abscheidung von rothgelben matten, zu Drüsen verwachsenen Krystallnadeln eines Platindoppel-

[1] Aus 4 Grm. salzsaurem Trimethylamin wird durch die Zersetzung mit Kali jene Quantität Trimethylamin gebildet, welche für 6 Grm. Dichlorhydrin nahezu der Formel I entspricht.

salzes *A* erfolgt, welches aus der Lauge entfernt wurde. Durch successives Concentriren der Lauge wurden Krystallfractionen erhalten, die schon in ihrem Äusseren als nicht homogen erkannt wurden. Schliesslich schieden sich aus den letzten Mutterlaugen glänzende, röthlichgelb gefärbte Krystallkörner der Doppelverbindung *B* aus.

Durch systematisches, oft wiederholtes, fractionirtes Krystallisiren konnten die gemischten Ausscheidungen endlich auch in die Verbindungen *A* und *B* zerlegt werden.

Die Verbindung *A* ist das Platindoppelsalz des Sepinchlorids, *B* aber die des Aposepinchlorids.

Platindoppelverbindung des Sepinchlorids.

Dieselbe stellt ein Aggregat von kleinen lichtgelben Krystallschuppen dar, welche in kaltem Wasser kaum, vollständig und nicht allzu schwer in heissem mit Salzsäure angesäuertem Wasser löslich sind. Die Verbindung ist krystallwasserfrei und konnte leider nicht in grossen, zu einer Messung geeigneten Krystallen erhalten werden.

Die Analysen der bei 110° getrockneten Substanz ergaben:

I. 0·3038 Grm. Substanz gaben 0·2307 Grm. CO_2 und 0·1170 Grm. H_2O.
II. 0·2183 „ „ „ 0·3532 „ Chlorsilber.
III. 0·1885 „ „ „ 0·0520 „ Platin.

	In 100 Theilen			$2[C_3H_6ClO{-}N)CH_3)_3{-}Cl]{+}PtCl_4$
	I	II	III	
C	20·71	—	—	20·22
H	4·28	—	—	4·21
Cl	—	40·01	—	39·89
Pt	—	—	27·58	27·24

Golddoppelverbindung des Sepinchlorids.

Dieselbe habe ich aus der vorerst beschriebenen Platinverbindung erhalten, indem ich die verdünnte wässerige Lösung derselben in der Siedhitze mit Schwefelwasserstoff zerlegt habe. Die vom Schwefelplatin und Schwefelwasserstoff befreite Lösung wurde mit Goldchlorid versetzt. Da die Golddoppelverbindung leicht in Wasser löslich ist, muss die Flüssigkeit stark concentrirt werden. Bei längerem Stehen unter dem Exicator schieden sich

ziemlich grosse, dünne, leicht zerbrechliche Krystalltafeln ab, welche einen fettigen Glanz besitzen.

Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure habe ich die Verbindung gereinigt. Dieselbe ist sehr beständig und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, geschmolzen werden. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt zwischen 159° — 162° C. (uncorr.)

Die Analyse der bei 110° C. getrockneten Substanz ergab die folgenden Zahlen:

I. 0·4046 Grm. Substanz gaben 0·2235 Grm. CO_2 und 0·1030 Grm. H_2O.
II. 0·1738 „ „ „ 0·2510 „ Chlorsilber.
III. 0·2801 „ „ „ 0·1123 „ Gold.

	In 100 Theilen			$[(C_3H_6ClO)—N(CH_3)_3—Cl]+AuCl_3$
	I	II	III	
C	15·06	—	—	14·66
H	2·82	—	—	3·05
Cl....	—	35·72	—	36·15
Au . .	—	—	40·1	39·96

Platindoppelverbindung des Aposepinchlorids

ist die mit *B* bezeichnete Verbindung. Sie stellt im reinsten Zustande dünne Krystalltafeln von morgenrother Farbe dar, die einen ziemlich lebhaften Glasglanz besitzen. Trotzdem, dass die Krystalle nicht selten eine beträchtliche Grösse erreichen, konnte doch nicht das Krystallsystem ermittelt werden.

Herr E. Palla hatte die Liebenswürdigkeit, eine Untersuchung vorzunehmen und ermittelte hiebei Folgendes:

„Die kleinen dünntafelförmigen Krystalle sind verschiedenartig und sehr unregelmässig begrenzt, so dass eine krystallographische und auch eine genaue optische Untersuchung nicht stattfinden konnte. Die Krystalle sind doppelbrechend nicht dichroistisch. Bei Anwendung des Condensors zeigten einzelne Blättchen undeutlich den seitlichen Austritt einer Achse."

Die Platinverbindung des Aposepins ist in der wässerigen Lösung etwas zerzetzlich. Spaltet Trimethylamin ab und liefert daneben die vorbeschriebene Verbindung des Sepins. Diese Zersetzung tritt nicht ein, wenn die Verbindung aus einer Lösung in concentrirter Salzsäure abgeschieden wird.

Die Analyse der bei 110° C. getrockneten Substanz ergab Werthe, die mit den aus der Formel $C_9H_{24}ON_2Cl_2 + PtCl_4$ berechneten vollkommen übereinstimmen.

I. 0·1327 Grm. Substanz gaben 0·0895 Grm. CO_2 und 0·0515 Grm. H_2O.
II. 0·1779 „ „ „ 0·2625 „ Chlorsilber.
III. 0·1628 „ „ „ 0·0539 „ Platin.

	In 100 Theilen			$C_9H_{24}ON_2Cl_2+PtCl_4$
	I	II	III	
C.....	18·39	—	—	18·52
H.....	4·31	—	—	4·12
Cl	—	36·49	—	36·53
Pt	—	—	33·11	33·28

Golddoppelverbindung des Aposepinchlorids

ist charakterisirt durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und verdünnter Salzsäure; desshalb habe ich die Verbindung leicht aus dem Einwirkungsproducte eines Überschusses von Trimethylamin auf Dichlorhydrin erhalten können, wenn ich dasselbe in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid versetzt habe. Die erste ausfallende Fraction kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem salzsäurehaltigem Wasser völlig rein erhalten werden.

Diese Goldverbindung stellt ein sandiges, mattes, schwefelgelbes Krystallpulver dar, welches nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, geschmolzen werden kann.

Die Analyse der bei 110° C. getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

I. 0·1919 Grm. Substanz gaben 0·0908 Grm. CO_2 und 0·0530 Grm. H_2O.
II. 0·2684 „ „ „ 0·3168 „ Chlorsilber.
III. 0·2048 „ „ „ 0·0950 „ Gold.

	In 100 Theilen			$C_9H_{24}ON_2Cl_2+2(AuCl_3)$
	I	II	III	
C.....	12·90	—	—	12·68
H	3·06	—	—	2·82
Cl	—	33·01	—	33·33
Au....	—	—	46·48	46·00

Aus den reinen Platindoppelverbindungen des Sepin- und Aposepinchlorids habe ich auch durch Zerlegung mit Schwefel-

wasserstoff und Eindampfen der vom Schwefelplatin befreiten Lösungen das Sepinchlorid, beziehungsweise das Aposepinchlorid, herzustellen versucht und habe die beiden Körper in Form weisser Krystalle erhalten, die sich von den Mutterlaugen nur schwer trennen liessen und ihrer Hygroskopicität wegen kaum trocken zu bekommen waren. Da die Zusammensetzung schon durch die Untersuchung der Platin- und Golddoppelverbindungen festgestellt war, habe ich auf die Analyse derselben verzichtet.

Beide Substanzen geben die allgemeinen Alkaloidreactionen.

Versuche, die ich aber nur mit primitivsten Mitteln in Bezug auf die physiologische Wirkung angestellt habe, zeigen, dass diese Körper beiweitem weniger wirksam sind als das Koprinchlorid.

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammen, so ergibt sich

1. dass das Monochloraceton mit dem Trimethylamin ein neurinartiges Additionsproduct liefert, welches durch seine giftige Curare artige Wirkung ausgezeichnet ist.

2. dass auch das Dichlorhydrin sich mit Trimethylamin vereinigt und nicht nur ein Additionsproduct mit einem Trimethylamin liefert, sondern auch hiebei eine Verbindung resultirt, in welcher sich zwei Moleküle Trimethylamin an das Dichlorhydrin angelagert haben.

Zum Schlusse muss ich Herrn Prof. S. Exner für die Ausführung der physiologischen Untersuchung meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Säuren und Salze der Oxalsäurereihe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Von **Zygmunt Napoleon Miczyński.**

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juni 1886.)

Vor Jahresfrist hat Raupenstrauch im hiesigen Laboratorium Untersuchungen über die Löslichkeit mehrerer Salze veröffentlicht und die dabei angewandte Methode beschrieben. [1]

Herr Prof. Lieben forderte mich auf, mit Anwendung desselben Verfahrens die Löslichkeitsverhältnisse einiger Säuren der Oxalsäurereihe, sowie ihrer Salze zu untersuchen. Es sei mir gestattet, ihm für die Unterstützung, die er meiner Arbeit zu Theil werden liess, an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Zur Controle dafür, dass die Lösungen vollkommen gesättigt, aber doch nicht übersättigt waren, wurden die Bestimmungen stets sowohl nach der Erwärmungs- als nach der Abkühlungsmethode ausgeführt. Auch will ich erwähnen, dass bei einigen sehr schwer löslichen Salzen $1-1^1/_2$stündiges Schütteln sich als unzureichend, und vielmehr zweistündiges Schütteln als nothwendig für Herstellung einer gesättigten Lösung erwies.

Als Löslichkeitszahlen sind die Mengen des auf 100 Theile Wasser entfallenden wasserfreien Salzes angegeben. Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet.

Oxalsäure.

Über die Löslichkeit dieser Säure finden sich in der Literatur Angaben, die sich theils auf krystallisirte, theils auf wasser-

[1] Monatsh. f. Ch. (1885.) p. 563.

freie Säure beziehen. Nichols[1] gibt an, dass sich ein Theil krystallisirter Säure bei 14·5° in 10·46 Theilen Wasser löst.

In der Tabelle I habe ich die Resultate von Alluard[2], welche sich auf wasserfreie Säure beziehen, angegeben.

Tabelle I.

Temperatur	Löslichkeitszahlen nach Alluard
0	3·6
10	5·3
20	10·2
30	15·9
40	22·8
50	32·1
60	44·5
70	63·5
80	97·8
90	120·0

Für die Bestimmungen wurde eine Säure, die einigemale aus absolutem Alcohol und dann zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt war, verwendet.

Von der gesättigten Lösung habe ich zur Bestimmung der darin enthaltenen Säure einige Gramme in ein breites, etwa 25 Ccm. fassendes Substanzgläschen, welches dann mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen wurde, mittelst des von Raupenstrauch angegebenen Filtrirapparates, abfiltrirt.

Die Bestimmung des Gehaltes der geschüttelten Lösung an Säure geschah durch Titriren mit Kalilauge und Phenolphtalëin als Indicator. Was die Concentration der Titrirflüssigkeiten anbelangt, so waren es Zehntel-Normallösungen von Kalilauge und Salzsäure. Zur Stellung der Titerflüssigkeiten habe ich immer ausgekochtes destillirtes Wasser verwendet, um sicher zu sein,

[1] Jahresb. ü. d. Fortschr. d. Chem. p. 645. 1870.

[2] Compt. rend. 59. 500.

dass es keine Spur von freier Kohlensäure enthalte, da die Anwesenheit derselben, bei Benützung von Phenolphtalëin auf die Genauigkeit der Bestimmung nicht unbedeutenden Einfluss ausübt.

Die Tabelle II enthält die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit der Oxalsäure.

Tabelle II.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·3	3·502	3·508	0·5	3·543*	3·543
11·5	5·921	5·946	11·9	6·055	6·056*
11·5	5·961		11·9	6·057	
24·5	10·765	10·770	24·8	10·910	10·916
31·6	14·866	14·774	31·8	14·871	14·903
33·2	15·687	15·841	34·6	16·889	16·829
42·1	23·063	23·056	42·4	23·400	23·340
51·9	33·790	33·895	50·8	32·510*	32·510
66·4	56·600	56·714	67·3	58·240	58·433
70·2	63·976	64·235	71·7	67·397*	67·397

Um zu erfahren, ob die Resultate nach beiden Methoden miteinander übereinstimmen, habe ich aus einigen mit * bezeichneten Zahlen der Abkühlungsmethode für die Löslichkeit der Oxalsäure folgende Formel berechnet:

$$S = 3 \cdot 543 + 0 \cdot 1759016\,(t - 0 \cdot 5) + 0 \cdot 002721258\,(t - 0 \cdot 5)^2 + 0 \cdot 0001039899\,(t - 0 \cdot 5)^3.$$

Mit dieser Formel sind die in der 3. und 6. Spalte angeführten Zahlen berechnet.

Aus der Tabelle II geht hervor, dass die gefundenen Zahlen den mit der angegebenen Formel berechneten nahe kommen.

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit der Oxalsäure folgende:

Tabelle III.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	3·456	
10	5·549	0·2093
20	8·779	0·3230
30	13·770	0·4991
40	21·146	0.7376
50	31·531	1·0385
60	45·548	1·4017
70	63·822	1·8274

Diese Zahlen stimmen im Grossen und Ganzen mit den von Alluard in der Tabelle I angegebenen ziemlich gut überein.

Die construirte Löslichkeitscurve für die Oxalsäure zeigt eine mit der Temperatur rapid aufsteigende krumme Linie.

Malonsäure.

Die Löslichkeit dieser zweibasischen Säure wurde bis jetzt nicht näher bestimmt; man bezeichnete sie nur als sehr leicht löslich, was auch in Wirklichkeit der Fall ist. Ich bediente mich einer über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Säure, die vollkommen geruchlos war, und den Schmelzpunkt bei 132° zeigte.

Zunächst beabsichtigte ich die geschüttelten und abfiltrirten Lösungen bei der Malonsäure, sowie auch bei der Bernsteinsäure auf dem Wasserbade einzudampfen, nach dem Trocknen im Wassertrockenkasten abzuwägen und als freie Säure zu bestimmen. Es haben aber die angestellten Versuche bald gezeigt, dass man auf diese Weise ungenaue Resultate erhält, weil die oben genannten Säuren mit den Wasserdämpfen flüchtig sind. Aus diesem Anlasse kehrte ich auch hier zu dem Titrirverfahren mittelst Kalilauge und Phenolphtalëin zurück.

Wegen der allzugrossen Löslichkeit der Malonsäure habe ich meine Untersuchungen auf 0° und gewöhnliche Temperatur beschränkt.

Tabelle IV.

Erwärmungsmethode		Abkühlungsmethode	
Temp.	Gefunden	Temp.	Gefunden
1·0	108·31	1·0	109·10
16·1	138·11	15·8	137·50

Malonsaures Calcium.

Was die Löslichkeitsverhältnisse der Calcium- und Baryumsalze der Malonsäure, Bernsteinsäure und Isobernsteinsäure anbelangt, so habe ich in der diesbezüglichen Literatur keine nähere Angaben gefunden; man bezeichnete sie als schwer lösliche.

Das malonsaure Calcium stellte ich nach der von Finkelstein angegebenen Methode dar.[1]

Eine mit Ammoniak gesättigte Malonsäurelösung wurde mit Chlorcalciumlösung versetzt, wobei sofort ein gelatinöser Niederschlag entstand. Den Niederschlag habe ich einige Male mit destillirtem Wasser gewaschen und dann allmälig mit viel kochendem Wasser in Lösung gebracht. Aus dem eingedampften Filtrat schied sich das Kalksalz in seidenglänzenden kleinen Nädelchen aus.

Zur Analyse wurden die Kryställchen bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Ein solches getrocknetes Salz enthält vier Moleküle Wasser. Die gemachte Calciumbestimmung ergab folgende Resultate:

I. Analyse: 0·6082 Grm. des Salzes gaben 0·3884 Grm. $CaSO_4$.
II. Analyse: 0·9022 Grm. des Salzes gaben 0·5826 Grm. $CaSO_4$.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $CaC_3H_2O_4 + 4H_2O$
	I	II	
Calcium	18·78	18·99	18·69

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 343.

Die Bestimmung der Salzmenge in der Lösung geschah in der Weise, dass letztere in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade, unter gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln abgedampft wurde. Der Salzrückstand wurde mit wenig verdünnter Schwefelsäure behandelt, um das Salz in schwefelsauren Kalk zu verwandeln.

Die überschüssige Schwefelsäure wurde dann in einer Muffel abgeraucht und der Rückstand schwach geglüht. Aus dem gewogenen Calciumsulfat wurde die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes berechnet. Für die Löslichkeit des malonsauren Calciums habe ich aus den mit * bezeichneten Zahlen der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode folgende Formel berechnet:

$$S = 0 \cdot 2897 + 0 \cdot 004235441 \, . \, t - 0 \cdot 00002335103 \, . \, t^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen in der Tabelle V stimmen mit den durch Versuch gefundenen bis auf einige Einheiten der dritten Decimale überein.

Tabelle V.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·0	0·2897*	0·2897	0·2	0·2983	0·2905
19·1	0·3632	0·3621	20·1	0·3672	0·3654
30·0	0·3948	0·3957	31·6	0·3993	0·4002
40·4	0·4217	0·4227	41·0	0·4241*	0·4241
54·1	0·4503	0·4505	54·9	0·4529	0·4518
63·4	0·4627	0·4644	64·1	0·4654	0·4652
72·1	0·4745	0·4737	72·0	0·4736*	0·4736

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des malonsauren Calciums folgende:

Tabelle VI.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·2897	
		0·00400
10·0	0·3297	
		0·00354
20·0	0·3651	
		0·00306
30·0	0·3957	
		0·00261
40·0	0·4218	
		0·00213
50·0	0·4431	
		0·00167
60·0	0·4598	
		0·00120
70·0	0·4718	
		0·00073
80·0	0·4791	

Die Löslichkeitscurve stellt sich als eine mit der Temperatur aufsteigende fast gerade Linie dar.

Malonsaures Baryum.

Dieses charakteristische Salz der Malonsäure, welches mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt, von denen eines schon unter 100°, das andere selbst bei 150° noch nicht entweicht, wie Pinner und Bischoff gezeigt haben[1], habe ich durch Einwirkung von Chlorbaryumlösung auf malonsaures Ammonium dargestellt. Der sofort entstandene Niederschlag bildet eine käsige Masse, welche mit kochendem Wasser behandelt beim Erkalten auskrystallisirte.

Es bilden sich prächtige in einander verfilzte kleine Prismen, welche im halbtrockenen Zustande dem Asbest nicht unähnlich sind.

Die Bestimmung des Salzgehaltes in der Lösung habe ich durch Eindampfen in einer Berliner Porcellanschale und Trocknen bei 110°, wobei noch 1 Molekül Wasser zurückgehalten wird, ausgeführt.

---

[1] Ann. d. Chem. 179, 94.

Die Baryumbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

I. 0·2051 Grm. des Salzes gaben 0·1862 Grm. $BaSO_4$.
II. 0·2038 Grm. des Salzes gaben 0·1849 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen des Salzes

	Gefunden		Berechnet für $BaC_3H_2O_4 + H_2O$
	I	II	
Baryum.....	53·34	53·31	53·27

Aus einigen der gefundenen Zahlen habe ich für die Löslichkeit des malonsauren Baryums die nachstehende Formel berechnet:

$$S = 0{\cdot}1438 + 0{\cdot}003825712.(t-0{\cdot}2) - 0{\cdot}00001925712.(t-0{\cdot}2)^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle VII angeführt sind, kommen den gefundenen sehr nahe.

Tabelle VII.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·4	0·1440	0·1446	0·2	0·1438*	0·1438
18·1	0·2050	0·2061	18·6	0·2070	0·2077
25·2	0·2280	0·2274	25·6	0·2296	0·2285
39·8	0·2651*	0·2651	40·0	0·2666	0·2656
56·4	0·2970	0·2980	54·2	0·2956	0·2942
67·1	0·3130	0·3136	62·7	0·3079	0·3077
70·3	0·3168	0·3174	70·7	0·3178*	0·3178

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des malonsauren Baryums folgende:

Tabelle VIII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·1430	
		0·00364
10·0	0·1794	
		0·00326
20·0	0·2120	
		0·00287
30·0	0·2407	
		0·00249
40·0	0·2656	
		0·00210
50·0	0·2866	
		0·00171
60·0	0·3037	
		0·00133
70·0	0·3170	
		0·00095
80·0	0·3265	

Die Löslichkeitscurve des Baryumsalzes ist der des Calciumsalzes nahezu paralell.

Bernsteinsäure.

Die Löslichkeit der Bernsteinsäure wurde von Carius und auch von Bourgoin studirt. In der Tabelle IX gebe ich die diesbezüglichen Resultate an.

Tabelle IX.

Löslichkeitszahlen nach:		
Temp.	Bourgoin[1]	Carius[2]
0·0	2·88	
8·5	4·22	
14·5	5·14	
18·0	.	6·20
27·0	8·44	
35·5	12·29	
40·5	15·37	
48·0	20·28	
78·0	60·78	
100·0	120·86	

[1] Bull. de la soc. chim. de Paris 21, 110.

[2] Ann. Chem. Pharm, 142, 146.

Bourgoin hat seine Bestimmungen durch Auflösen der Säure bei höherer Temperatur und nachheriges Abkühlen zu der erwünschten Temperatur gemacht, indem er bei Temperaturen unter 50° sich der Titrirmethode, bei den höheren Temperaturen des Abdampfverfahrens bediente. Die Säure, die ich zu diesen Versuchen verwendete, habe ich durch mehrmalige Krystallisation gereinigt. Sie zeigte den Schmelzpunkt bei 180°.

Auch hier wurde die Menge der Säure durch Titriren mit Kalilauge quantitativ bestimmt. Die Formel für die Löslichkeit der Bernsteinsäure, welche ich aus einigen Bestimmungen der Erwärmungsmethode berechnet habe, ist:

$$S = 2 \cdot 883 + 0 \cdot 1583091 \,.\, (t - 0 \cdot 5) + 0 \cdot 0003726299 \,.\, (t - 0 \cdot 5)^2 + \\ + 0 \cdot 0001054098 \,.\, (t - 0 \cdot 5)^3.$$

Die mit dieser Formel berechneten Löslichkeitszahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle X angeführt sind, stimmen mit den nach beiden Methoden gefundenen gut überein.

Tabelle X.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·5	2·877	2·883*	0·4	2·826	2·867
0·5	2·888		0·9	2·969	2·946
12·0	4·906	4·913	12·5	4·921	5·019
16·4	5·901	5·918*	16·9	6·041	6·044
16·4	5·934		16·9	6·063	
26·0	8·890	8·910	26·4	9·068	9·065
35·1	13·226	13·173	26·4	9·069	
52·5	26·868	26·944*	34·9	13·117	13·061
52·5	27·020		52·7	27·159	27·155
70·9	52·383	52·654	68·4	48·583	48·348
75·5	61·322	61·322*	76·7	63·420	63·748

Was die Angaben Bourgoin's anbelangt, so kommen sie bei den niederen Temperaturen den von mir erhaltenen Resultaten

nahe; eine grössere Abweichung aber zeigt sich bei den höheren Temperaturen. Die Löslichkeit der Bernsteinsäure für je 10° ist folgende:

Tabelle XI.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	2·804	
		0·1707
10·0	4·511	
		0·2382
20·0	6·893	
		0·3691
30·0	10·584	
		0·5630
40·0	16·214	
		0·8203
50·0	24·417	
		1·1409
60·0	35·826	
		1·5246
70·0	51·072	
		1·9716
80·0	70·788	

Bernsteinsaures Calcium.

Ich stellte dieses Salz nach der von Fehling[1] angegebenen Methode dar.

Eine Partie gereinigter Bernsteinsäure wurde in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natrium gesättigt und die Lauge bei gelinder Wärme verdunstet.[2]

Beim Erkalten schieden sich sehr schöne rhomboidische, durchsichtige Krystalle von neutralem bernsteinsaurem Natrium aus. Dieselben habe ich bei gewöhnlicher Temperatur in destillirtem Wasser gelöst und mit einer ziemlich concentrirten Chlorcalciumlösung behandelt. Nach einiger Zeit entstand ein pulverförmiger Niederschlag von bernsteinsaurem Calcium mit drei Molekülen Wasser, welcher so lange ausgewaschen wurde, bis keine Chlorreaction nachweisbar war.

Bei 200° verliert das Salz seinen Wassergehalt vollständig, deswegen habe ich die Bestimmungen durch Eindampfen und Trocknen des Salzrückstandes bei 200° ausgeführt.

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 49, 165.

[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. 47, 260.

Die unterhalb 40° bereiteten gesättigten Lösungen des bernsteinsauren Calciums gehen beim Filtriren leicht trüb durch, wesshalb besondere Sorgfalt erforderlich ist; oberhalb 40° macht das Filtriren keine Schwierigkeiten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Calciumbestimmung des bei 200° getrockneten Salzes:

I. 0·7262 Grm. des Salzes gaben 0·6308 Grm. $CaSO_4$.
II. 0·6090 Grm. des Salzes gaben 0·5330 Grm. $CaSO_4$.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $CaC_4H_4O_4$
	I	II	
Calcium....	25·54	25·74	25·64

Aus den mit * bezeichneten Zahlen der Tabelle XII habe ich für die Temperaturen von 0° bis ungefähr 24° die Gleichung:

$$S = 1{\cdot}1291 + 0{\cdot}01114291 \,.\, (t - 0{\cdot}2) - 0{\cdot}0001894618 \,.\, (t - 0{\cdot}2)^2$$

und von etwa 41° weiter die Gleichung:

$$S = 1{\cdot}1523 - 0{\cdot}01512447 \,.\, (t - 41{\cdot}6) + 0{\cdot}00005809561 \,.\, (t - 41{\cdot}6)^2$$

berechnet.

Tabelle XII.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·3	1·1300	1·1302	0·2	1·1291*	1·1291
6·5	1·1906	1·1918	6·9	1·1956	1·1953
13·2	1·2406	1·2419	13·7	1·2450*	1·2450
20·1	1·2756	1·2758	19·7	1·2746	1·2743
24·2	1·2874*	1·2874	24·0	1·2880	1·2870
41·6	1·1523*	1·1523	42·0	1·1467	1·1463
50·6	1·0214	1·0209	51·6	1·0008	1·0016
55·7	0·9600	0·9506	55·9	0·9479*	0·9479
60·3	0·8902	0·8898	60·0	0·8918	0·8937
68·8	0·7823	0·7839	68·9	0·7827*	0·7827

Die mit diesen Formeln berechneten Zahlen stimmen mit den durch den Versuch gefundenen bis auf einige Einheiten der vierten Decimale überein.

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des bernsteinsauren Calciums folgende:

Tabelle XIII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	1·1269	
		+0·00931
10·0	1·2201	
		+0·00554
20·0	1·2755	
40·0	1·1766	
		—0·01472
50·0	1·0294	
		—0·01357
60·0	0·8937	
		—0·01241
70·0	0·7696	
		—0·01124
80·0	0·6572	

Die Löslichkeitscurve stellt eine bis 24° gekrümmte aufsteigende Linie dar, welche ihre concave Seite der Abscisse zukehrt; von 41° bildet sie eine abfallende, etwas gekrümmte Linie.

Bernsteinsaures Baryum.

Zur Darstellung desselben wurde das Verfahren von Doepping[1] angewendet. Die Lösung des bernsteinsauren Natriums wurde mit Chlorbaryumlösung zersetzt; es bildete sich sofort ein weisser pulveriger krystallinischer Niederschlag, der sich rasch absetzte. Derselbe wurde gut ausgewaschen.

Der bernsteinsaure Baryt besitzt kein Krystallwasser.

Das bei 100° getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen, wobei ich für Baryum nachstehende Werthe erhalten habe:

I. Analyse: 0·5111 Grm. Salz gaben 0·4706 Grm. $BaSO_4$.

II. Analyse: 0·6220 Grm. Salz gaben 0·5730 Grm. $BaSO_4$.

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 47, 253.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $BaC_4H_4O_4$
	I	II	
Baryum ...	54·10	54·13	54·11

Tabelle XIV.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·0	0·4212*	0·4212	0·2	0·4215	0·4214
3·1	0·4229	0·4238	3·5	0·4252	0·4242
7·6	0·4273	0·4286	7·9	0·4299	0·4290
11·0	0·4320	0·4331	11·8	0·4343*	0·4343
12·0	0·4355*	0·4355	12·4	0·4351	0·4352
24·3	0·4077*	0·4077	24·6	0·4065	0·4070
33·7	0·3818	0·3834	35·6	0·3783*	0·3783
42·3	0·3590	0·3596	42·9	0·3593	0·3579
51·7	0·3251	0·3319	50·6	0·3328	0·3352
54·9	0·3182	0·3220	55·2	0·3151	0·3211
60·1	0·3068	0·3056	60·2	0·3053	0·3052
66·9	0·2820	0·2832	66·7	0·2792	0·2839
71·3	0·2682*	0·2682	71·0	0·2595	0·2692

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass die Löslichkeit des bernsteinsauren Baryums bis zu etwa 12° mit steigender Temperatur zunimmt. Von 20° nimmt sie mit dem Steigen der Temperatur beständig ab.

Aus den gefundenen Zahlen habe ich für die Temperaturen von 0° bis ungefähr 12° die Formel:

$$S = 0{\cdot}4212 + 0{\cdot}0007450901 \,.\, t + 0{\cdot}00003093892 \,.\, t^2$$

und von etwa 24° weiter die Formel:

$$S = 0{\cdot}4077 - 0{\cdot}002485821 \,.\, (t - 24{\cdot}3) - 0{\cdot}00001026092 \,.\, (t - 24{\cdot}3)^2$$

berechnet.

Mit denselben Formeln berechnet, ist die Löslichkeit des bernsteinsauren Baryums für je 10° folgende:

Tabelle XV.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·4212	
		+0·00105
10·0	0·4317	
		—0·00250
20·0	0·4182	
		—0·00271
30·0	0·3932	
		—0·00291
40·0	0·3661	
		—0·00311
50·0	0·3370	
		—0·00332
60·0	0·3059	
		—0·00353
70·0	0·2727	
80·0	0·2374	

Isobernsteinsaures Calcium.

Zur Bereitung dieses Salzes stellte ich die Isobernsteinsäure aus dem Malonsäureester, durch Einwirken von Natriumalkoholat und Jodmethyl dar. Der gebildete Methylmalonsäureester wurde mit Kalilauge verseift und mit Chlorcalciumlösung die Methylmalonsäure als Calciumsalz gefällt. Das Salz wurde abfiltrirt, getrocknet, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die freigemachte Isobernsteinsäure mittelst alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Sie wurde dann zunächst aus Äther und darauf aus Wasser öfters umkrystallisirt, bis sie den Schmelzpunkt bei 129·5° zeigte.

Das Calciumsalz wurde nach Byk[1] durch Neutralisiren der freien Säure mit Ammoniak und Einwirken von Chlorcalciumlösung in der Kälte bereitet. Es stellt einen krystallinischen Niederschlag dar. Das Salz, welches ein Molekül Wasser enthält, habe ich für die Analysen über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

Die Calciumbestimmung ergab:

I. Analyse: 0·3096 Grm. Salz gaben 0·2444 Grm. $CaSO_4$.

II. Analyse: 0·4160 Grm. Salz gaben 0·3274 Grm. $CaSO_4$.

---

[1] Journ. f. prakt. Chem. 1870, 25.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_4O_4Ca+H_2O$
	I	II	
Calcium....	23·21	23·14	22·98

Die Bestimmung des Gehaltes der Lösung an Salz geschah, so wie bei malonsaurem Calcium, durch Behandeln des Abdampfrückstandes mit verdünnter Schwefelsäure und Wägen in Form von Calciumsulfat. Aus einigen Zahlen, die mit * bezeichnet sind, habe ich für die Löslichkeit des isobernsteinsauren Calciums die Formel berechnet:

$$S = 0{\cdot}5216 + 0{\cdot}0007053213 \,.\, (t - 0{\cdot}2) - 0{\cdot}00004700974 \,.\, (t - 0{\cdot}2)^2.$$

Tabelle XVI.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·8	0·5235	0·5220	0·2	0·5216*	0·5216
18·8	0·5072	0·5185	19·7	0·5179	0·5175
36·5	0·4901	0·4853	36·0	0·4866*	0·4866
52·1	0·4327	0·4316	53·8	0·4197	0·4243
71·2	0·3347*	0·3347	70·0	0·3406	0·3418

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des isobernsteinsauren Calciums folgende:

Tabelle XVII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·5215	
10·0	0·5240	+0·00025
20·0	0·5171	−0·00069
30·0	0·5009	−0·00162
40·0	0·4752	−0·00257
50·0	0·4401	−0·00351
60·0	0·3957	−0·00444
70·0	0·3418	−0·00539
80·0	0·2785	−0·00633

Im Sinne obiger Formel steigt die Curve für dieses Salz von 0° bis etwa 10° sehr schwach an, um dann mit zunehmender Temperatur beständig zu fallen.

Isobernsteinsaures Baryum.

Dieses Salz wurde durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Die filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen eine amorphe Masse. Das so erhaltene Salz besitzt zwei Moleküle Wasser.[1] Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

Baryumbestimmung:

I. Analyse: 0·4646 Grm. Salz gaben 0·3759 Grm. $BaSO_4$.
II. Analyse: 0·6960 Grm. Salz gaben 0·5636 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $BaC_4H_4O_4+2H_2O$
	I	II	
Baryum	47·54	47·58	47·36

Die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes bestimmte ich so wie beim isobernsteinsauren Calcium als Baryumsulfat. Für die Löslichkeit des isobernsteinsauren Baryums habe ich aus einigen Zahlen die Formel berechnet:

$$S = 1{\cdot}9055 + 0{\cdot}1065081 . (t - 0{\cdot}2) - 0{\cdot}001011789 . (t - 0{\cdot}2)^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle XVIII angeführt sind, kommen den durch den Versuch erhaltenen nahe.

Tabelle XVIII.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·2	1·9055*	1·9055	0·4	1·9279	1·9268
19·2	3·5639*	3·5639	20·0	3·6235	3·6177
35·7	4·4095	4·4115	37·4	4·4685	4·4675
48·4	4·6793	4·6886	48·2	4·6902	4·6868
55·3	4·6902	4·7023	55·6	4·7116	4·7008
65·2	4·5521	4·5538	69·2	4·4426	4·4375
69·8	4·4172*	4·4172	69·5	4·4375	4·4275

[1] Zeitschr. f. Chem. 1868, 452.

Für je 10° berechnet, ist die Löslichkeit des isobernsteinsauren Baryums folgende:

Tabelle XIX.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	1·8842	
		+0·09679
10·0	2·8521	
		+0·07656
20·0	3·6177	
		+0·05633
30·0	4·1810	
		+0·03608
40·0	4·5418	
		+0·01586
50·0	4·7004	
		−0·00439
60·0	4·6565	
		−0·02461
70·0	4·4104	
		−0·04486
80·0	3·9618	

Das isobernsteinsaure Baryum ist unter den, von mir untersuchten Salzen am meisten löslich. Die Löslichkeitscurve bildet eine mit der Temperatur bis etwa 50° aufsteigende, ein wenig gekrümmte, von 55° mit steigender Temperatur schwach fallende Linie.

Elektrische und thermische Eigenschaften von Salzlösungen.

Von Dr. **James Moser.**

Zweite Mittheilung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Ich beehre mich auch heute, der hohen Akademie Consequenzen aus denselben vier Abhandlungen mitzutheilen, welche schon meiner vorigen Mittheilung vom 16. Juli 1885 zu Grunde lagen. Diese vier Abhandlungen sind:

1. Moser, 21. September 1877, Naturf. Vers. und 8. November 1877, Berliner Akademie;
2. v. Helmholtz, 26. November 1877, Berliner Akademie;
3. Moser, 19. December 1878, Berliner Akademie;
4. v. Helmholtz, 27. Juli 1882, Berliner Akademie.

§. 4. Die elektromotorische Verdünnungs-Constante.

Gleich in meiner ersten Publication über den Concentrations-Strom, September 1877, hatte ich diesen Strom, nach dem Schema:

Zn, verdünntes $ZnSO_4$, concentrirtes $ZnSO_4$, Zn,

dargestellt als den Reactions-Strom gegen die Wanderung der Ionen. Für diese Wanderung ergeben aber die Untersuchungen des Herrn Hittorf und des Herrn F. Kohlrausch in verdünnten Lösungen

1. für jedes Salz constante Wanderungszahl,
2. für jedes Ion bestimmte Geschwindigkeit.

Es liegt daher die Aufgabe nahe, und ich habe sie mir gestellt, ob, wie die Wanderung der Ionen selbst, nicht auch ihr Reactions-Strom sich charakterisiren liesse

1. durch eine Constante für jedes Salz,
2. durch eine Constante für jedes Ion,

so dass sich die Constante des Salzes als Summe der beiden Ionenconstanten darstellen würde.

Das nächste Ziel ist also, den Reactions-Strom durch eine Constante zu charakterisiren. Die vergleichenden Messungen der elektromotorischen Kräfte, welche zuerst ich an Concentrations-Strömen gemacht und veröffentlicht hatte, wie auch die Theorie I, welche Herr v. Helmholtz daran angeschlossen hat, zeigen, dass für ein und dasselbe Salz die elektromotorische Kraft des Stromes nicht von der absoluten Grösse der Verdünnung, sondern nur von dem Verhältniss der Verdünnungen der Lösungen an der Kathode und Anode abhängt. Bleibt dieses Verhältniss constant so ist es auch innerhalb gewisser Grenzen die elektromotorische Kraft. Das Einfachste ist, die Lösung an der Anode doppelt so stark zu verdünnen, als an der Kathode. Ich beobachtete also den Strom zwischen zwei Lösungen, welche Einen Theil desselben Salzes enthielten in:

an der Anode:	an der Kathode:
2 Liter	1 Liter
4 „	2 „
8 „	4 „
allgemein	
$2n$ Liter	n Liter

und bekam so allemal dieselbe elektromotorische Kraft. Diese constante elektromotorische Kraft zwischen einfacher und doppelter Verdünnung nenne ich elektromotorische Verdünnungs-Constante des Salzes. Diese Constante ist geeignet, den Reactions-Strom gegen die Wanderung der Ionen für das betreffende Salz zu charakterisiren.

Wie erwähnt, tritt diese Constanz nur ein innerhalb gewisser Grenzen, denn zwischen concentrirteren Lösungen einfachen und doppelten Salzgehaltes wird die elektromotorische Kraft grösser, als die Verdünnungs-Constante und für äusserst verdünnte Lösungen sind keine constanten Beobachtungsresultate zu erzielen.

Als ich so die Verdünnungs-Constante für möglichst viele Salze experimentell bestimmen wollte, zeigten sich in deren Auswahl mehr Schwierigkeiten, als ich erwartete. Denn es müssen

nicht nur die Elektroden gleich sein und bleiben, es dürfen auch die Lösungen sich nicht zersetzen und es darf ferner keine directe chemische Einwirkung der Lösung auf die Elektroden stattfinden. Sehr viel schwieriger und noch enger begrenzt wird die Auswahl der Lösungen, wenn nicht nur diese Bedingungen zu erfüllen sind; sondern wenn die Verdünnungs-Constanten verschiedener Salze zu dienen haben als Grundlage für weitere Schlüsse, namentlich zur Beantwortung der zweiten Frage nach den Constanten für die Ionen. Dann ist es wünschenswerth, für die verschiedenen Salze solche Verdünnungs-Constanten zu erhalten, dass sie möglichst grosse und von einander stark abweichende Werthe besitzen. Um concrete Beispiele anzuführen, so gelang es selbst bei Nickelsalzen mir nicht, die Verdünnungs-Constante zu bestimmen, und die einander entsprechenden Kupfer- und Zinksalze gaben bei Vorversuchen so nahe an einander liegende Werthe, dass sich nicht sagen liess, ob diese Werthe identisch seien oder im Verhältniss der Atomgewichte stehen.

Ein gutes Resultat lieferten aber vier Salze, Nitrat und Acetat des Bleies und des Zinks. Zunächst zeigen sie mit Klarheit die Verdünnungs-Constante. Diese ist in Millivolts ausgedrückt für

Bleiacetat	2·6
Bleinitrat	8·3
Zinkacetat	5·9
Zinknitrat	11·6.

Es erscheinen diese Zahlen geeignet, Antwort zu geben auf die zweite Frage, ob nicht nur jedem Salze, sondern auch jedem Ion eine elektromotorische Verdünnungs-Constante zukommt. Denn wenn wir dieselben in folgende Tabelle schreiben:

	$C_2H_3O_2$	NO_3	
Pb	2·6	8·3	$\Delta = 3·3$
Zn	5·9	11·6	

$\Delta = 5·7$

so erkennen wir sofort, dass die Differenz zwischen Salpetersäure- und Essigsäurerest beim Blei sowohl, als beim Zink dieselbe ist, nämlich 5·7 Millivolt, und dass die Differenz zwischen Zink und Blei für eine, wie für die andere Säure 3·3 Millivolt beträgt. Mit anderen Worten: Die Verdünnungs-Constante des Zinks ist um 3·3 Millivolt grösser, als die des Bleies, die Constante von NO_3 um 5 7 grösser, als von $C_2H_3O_2$.

Wenn also die Verdünnungs-Constanten der drei Salze: Zinkacetat, Zinknitrat, Bleiacetat gegeben sind, so lässt sich die des vierten Salzes, Bleinitrat, berechnen. Dies habe ich gethan und durch die Beobachtung bestätigt.

Allgemein ausgedrückt: aus den drei beobachteten Constanten

$$a + k \qquad a_1 + k$$
$$a + k_1$$

berechnet sich die vierte

$$a_1 + k_1.$$

Es weisen die Zahlen also darauf hin, dass nicht nur

1. jedem Salze

sondern auch

2. jedem Ion

eine elektromotorische Verdünnungs-Constante zukommt.

§. 5. Experimentelle Ergänzungen.

Die elektromotorischen Kräfte wurden an dem Kreiscompensator eines Universal-Galvanometers von Siemens und Halske bestimmt, die Nulllage mit Hilfe eines daneben aufgestellten Capillarelektrometers. Von grossem Nutzen waren mir Erfahrungen, welche Herr E. v. Fleischl an letzterem Instrumente gemacht und im Archiv für Anatomie und Physiologie 1879 und 1885 mitgetheilt hat. Doch habe ich nicht mechanisch, sondern galvanisch reponirt. Das Capillarelektrometer bot den Vortheil, die Eigenschaften eines gedämpften Galvanometers und eines Condensators auf engem Raume zu vereinigen. Aber als ich Verdünnungsconstanten auf einem indirecten Wege zu bestimmen versuchte, hatte es den Nachtheil, mich eine Zeit lang irre zu führen, Ströme mich vermuthen zu lassen, wo es sich nur

um Ladungen handelte. Ich schaltete deshalb eine Spiegelboussole neben dasselbe.

Als Normalkraft diente der hundertste Theil eines Daniell. Dies Daniell-Element wiederum wurde mit einem Latimer-Clark-Element verglichen, von denen eine Reihe (fünf), nach den Angaben von Lord Rayleigh und Frau Sidgwick in den Philosophical Transactions 1884 gefertigt, bis auf zwei Millivolt untereinander stimmende Kräfte anzeigte.

Eine Beschreibung meiner früheren Versuche findet sich Wied. Ann. XIV. 62.

§. 6. Theoretische Ergänzungen und Folgerungen.

Zu §. 1. Allgemein gilt für den Concentrationsstrom mit Überführung oder besser mit Überführungszahl die sich unmittelbar aus den Gleichungen 3*a* und 4*c* der Theorie Nr. I des Herrn v. Helmholtz ergebende Beziehung

$$P_k - P_a = \int_k^a q\,(1-n)\,V dp. \qquad \text{A.}$$

$P_k - P_a$	Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode.
q	die mit dem Äquivalent des Salzes verbundene Wassermenge.
$1-n$	Wanderungszahl des Anions.
V, p	Druck und Volumen des Wasserdampfes über der Lösung.

Schreibt man in Theorie Nr. II dieselben Buchstaben und behält dieselbe unabhängige Variable wie in Theorie I, so nimmt die Gleichung 2*e* der Theorie Nr. II

$$A_1 - A_0 = q \int_0^1 h\, v \frac{\partial p}{\partial h}\, dh$$

den folgenden Ausdruck an:

$$P_k - P_a = \int_k^a q\, V dp. \qquad \text{B.}$$

Es entspricht sich nämlich

Theorie II.	Theorie I.	
A_1	P_k	} Potentialniveaux.
A_0	P_a	
q	1	elektrochemisches Äquivalent des Salzes.
h	q	Gewichtsverhältniss Wasser/Salz.

Diese Gleichung B gilt also für den Concentrationsstrom ohne Überführung oder correcter ohne Überführungszahl. Wählt man beim Experiment das Intervall so, dass die Wanderungszahl $(1-n)$ als constant zu betrachten ist, also eng bei concentrirten, beliebig weit bei verdünnten Lösungen, so folgt durch Division A/B der von mir in §. 1 ausgesprochene Satz:

$$\text{Überführungszahl} = \frac{\text{Kraft mit Überführungszahl.}}{\text{Kraft ohne Überführungszahl.}}$$

Für die in §. 4 dargestellte Verdünnungs-Constante eines Salzes kommt in Betracht die Gleichung 5a der Theorie Nr. 1

$$P_k - P_a = b V_0 (1-n) \log \frac{q_a}{q_k}.$$

b	Verminderung der Dampfspannung.
V_0	Volumen des Dampfes über reinem Wasser.
$\frac{q_a}{q_k}$	Verdünnungsverhältniss.

Nimmt man das Verdünnungsverhältniss 2:1 und fasst alle Factoren, die nicht von der Natur des Salzes abhängen, also auch V_0 und log 2 zusammen, so stellt sich die Verdünnungs-Constante α dar als ein Product von drei Factoren

$$\alpha = C b (1-n).$$

C ist eine Constante und hat für alle Salze denselben Werth.

Für die Concentrations-Ströme in Quecksilbersalz-Ketten (§. 1) wird die Überführungszahl wiederum Eins und die elektromotorische Verdünnungs-Constante wird direct proportional der Verminderung der Dampfspannung:

$$\alpha_1 = C b.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$1-n=\frac{\alpha}{\alpha_1}$$

Die Wanderungszahl des Anions ist gleich dem Quotienten der beiden elektromotorischen Verdünnungs-Constanten. Andrerseits ist nach den Untersuchungen des Herrn Hittorf und des Herrn F. Kohlrausch

$$1-n=\frac{v}{u+v}$$

d. h. die Wanderungszahl des Anions ist gleich dem Verhältniss seiner Beweglichkeit oder seiner molecularen Leitfähigkeit zur Summe der molecularen Leitfähigkeiten beider Ionen.

Hieraus folgt aber:

$$\frac{\alpha}{\alpha_1}=\frac{v}{u+v}$$

Die elektromotorischen Verdünnungs-Constanten eines Salzes (die mit und die ohne Überführungszahl) verhalten sich zu einander wie die moleculare Leitfähigkeit des Anions zur Summe der molecularen Leitfähigkeiten beider Ionen.

Interessant erscheint mir dieser Satz besonders deshalb, weil er eine Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und Widerstand enthält.

Wien, 1. Juli 1886.

Prof. Loschmidt's Phys.-chem. Univ.-Laboratorium.

Zur Constitution des α-Dichinolins.

Von Dr. **H. Weidel** und **H. Strache.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Die Constitution einer als α-Dichinolin bezeichneten Substanz, welche der Eine von uns[1] vor einigen Jahren durch die Einwirkung von Natrium auf Chinolin erhalten und beschrieben hat, konnte nicht festgestellt werden, weil aus dieser Verbindung bei der Oxydation charakteristische Zersetzungsproducte nicht gewonnen werden konnten. Der Grund hiefür lag, wie in der betreffenden Abhandlung bemerkt wurde, wohl nur in dem Umstande, dass die für die Bildung von charakterisirbaren Spaltungsproducten nothwendigen Momente nicht ermittelt werden konnten. Nunmehr ist es uns aber gelungen, Oxydationsproducte darzustellen, welche die Constitution des Dichinolins zweifellos feststellen.

Bevor wir jedoch zur Beschreibung der Versuche und der hierbei gebildeten Substanzen übergehen, müssen wir über die Unklarheit, welche in Bezug auf die Nomenclatur der Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}N_2$ herrscht, Einiges bemerken; denn eine Anzahl nicht identischer Verbindungen sind unter gleichem Namen beschrieben.

O. W. Fischer[2] hat durch Erhitzen eines Gemenges von Benzidin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure eine Base erhalten, welche er α-Dichinolyl genannt hat, und welche er mit dem α-Dichinolin identificirte.

Fast gleichzeitig beschreibt W. Roser[3] als Dichinolin eine Verbindung, die aus Benzidin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefel-

---

[1] Monatshefte f. Chemie 1881. 491.

[2] Monatshefte f. Chemie V. 417.

[3] Berl. Ber. XVII, p. 1817.

säure entsteht, welche Base er jedoch als verschieden von dem α-Dichinolin bezeichnet. Dass Roser diese beiden, nahezu gleich schmelzenden Verbindungen als verschieden betrachtet, gründet sich auf das Verhalten derselben gegen Jodmethyl, mit welchem Reagens das aus Chinolin und Natrium gebildete Product ein Additionsproduct mit einem Molekül, letzteres aber ein solches mit zwei Molekülen Jodmethyl liefert.

Ad. Claus und B. Stegelitz[1] erhielten aus Azobenzol, Glycerin und Schwefelsäure ein Product, welches sie α-Dichinolyl nennen und als identisch mit dem von O. W. Fischer und dem α-Dichinolin des Einen von uns bezeichnen. Die Behauptung Roser's, dass die beiden Substanzen nicht identisch seien, wird von Claus und Stegelitz durch die kurz vorher veröffentlichten Beobachtungen O. W. Fischer's bekämpft.

Weiters haben Ostermayer und W. Henrichsen[2] aus Benzidin in analoger Weise wie O. W. Fischer und Roser eine Base gewonnen, die sie mit dem α-Dichinolin identificirten und als α-Dichinolylin bezeichneten.

Die von den citirten Forschern aus dem Benzidin, respective dem Azobenzol erhaltenen, untereinander identischen Producte wurden nur desswegen als α-Dichinolin angesprochen, weil zu wenig Gewicht auf das Verhalten dieses Körpers gegen Jodmethyl gelegt wurde und auch ein krystallographischer Vergleich der beiden Substanzen nicht ausgeführt wurde. In der That hat W. Roser[3] in einer zweiten Abhandlung den stricten Beweis für die Nichtidentität der beiden Verbindungen erbracht, dadurch, dass er messbare Krystalle des aus Benzidin gewonnenen Dichinolylins herstellte, welche von Brauns gemessen wurden und sich als krystallographisch und optisch verschieden von den seinerzeit von Březina gemessenen erwiesen.

Obzwar später die Identität von den anderen Autoren[4] zurückgenommen wurde, so blieb der dazwischen eingebürgerte Name α-Dichinolylin für das aus Chinolin und Natrium entstehende Product erhalten.

---

1 Berl. Ber. XVII, p. 2380.
2 Berl. Ber. XVII, p. 2444.
3 Berl. Ber. XVII, p. 2767.
4 Ostermayer, Berl. Ber. XVIII, p. 333.

Um eine gewisse Conformität in der Nomenclatur herzustellen, wollen wir die Bezeichnung α-Dichinolin zurückziehen und die Substanz als (Py_α—Py_α) Dichinolyl bezeichnen.

Ausser den angegebenen Producten ($C_{18}H_{12}N_2$) sind noch eine Anzahl anderer isomerer Verbindungen bekannt geworden. So haben Zimmermann und Müller[1] aus dem Chinolin in ähnlicher Weise, wie man aus Benzol Diphenyl erzeugt, ein Dichinolyl erhalten, welches identisch ist mit der zuerst von Graham und Japp[2] gewonnenen Base, welche sich auch bei der Destillation der Cinchoninsäure mit Kalk[3] bildet, und die als β-Dichinolyl zu bezeichnen ist und auch beim Destilliren von Orthochinolinsulfosäure nach den Untersuchungen von O. Fischer und H. van Loo[4] entsteht.

Otto W. Fischer[5] hat aus dem Diphenylin durch die Einwirkung von Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure das bei 148° schmelzende δ-Dichinolyl erhalten, welches nach ihm als (B_2—B_4)-Dichinolyl zu betrachten ist.

Endlich haben W. v. Miller und F. Kinkelin[6] aus dem *m*-Amidophenylchinolin durch die Skraup'sche Synthese zwei isomere als α(*Py*)*m*(*B*)-Dichinolyl zu betrachtende Producte gewonnen.

Diese bis nun dargestellten, von Chinolin sich ableitenden Körper sind, wie dies schon von Miller angedeutet wurde, in drei grosse Gruppen zu theilen, deren Habitus durch die nachstehenden Formeln ausgedrückt erscheint:

$$\underbrace{\begin{matrix} C_6H_3 = C_3H_3N \\ | \\ C_6H_3 = C_3H_3N \end{matrix}}_{\text{I}}, \quad \underbrace{\begin{matrix} C_6H_3 = C_3H_3N \\ | \\ C_3H_2N = C_6H_4 \end{matrix}}_{\text{II}}, \quad \underbrace{\begin{matrix} C_3H_2N = C_6H_4 \\ | \\ C_3H_2N = C_6H_4 \end{matrix}}_{\text{III}}$$

Der Gruppe I unbedingt zugezählt werden müssen: Das aus Benzidin und Azobenzol gewonnene Product (α-Dichinolylin), das

---

[1] Berl. Ber. XVII, p. 1965.
[2] Chem. soc. 1881, I, p. 174.
[3] Vergl. Weidel, Monatshefte.
[4] Berl. Ber. XVII, p. 1899.
[5] Monatshefte f. Chemie VI, p. 546.
[6] Berl. Ber. XVIII, p. 1911.

aus Diphenyl von O. W. Fischer erhaltene δ-Dichinolyl und wahrscheinlich auch das β-Dichinolyl (β-Dichinolin) von Müller, Graham, Weidel, Fischer.

Die Gruppe II hat Repräsentanten in den von W. v. Miller und F. Kinkelin dargestellten α(*Py*)*m*(*B*)-Dichinolylinen.

Der Gruppe III ist, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, das α-Dichinolin, nunmehr (*Pyα*—*Pyα*)-Dichinolyl, zuzuzählen.

Die Oxydation des (*Pyα*—*Pyα*)-Dichinolyls gelingt nur unter ganz besonderen Umständen und es war ein bedeutender Material- und Zeitaufwand erforderlich, um die Verhältnisse zu bestimmen, unter welchen die Oxydationsproducte zu erhalten waren.

Die von uns ermittelten Bedingungen, die Beschreibung der erhaltenen Körper wollen wir im Nachstehenden mittheilen, schicken aber gleich voraus, dass sich bei der Oxydation constant die folgenden Säuren, welche zum Theil noch nicht gekannt sind, bilden. Es sind:

$C_{17}H_{12}N_2O_3$, eine Säure, welche wir Kyklothraustinsäure[1] nennen wollen,

$C_{10}H_7NO_2$, Chinaldinsäure,

$C_7H_5NO_5$, Oxyisocinchomeronsäure,

$C_7H_7NO_2$, Anthranilsäure.

Die Gewinnung dieser Körper gelingt wie folgt:

10 Grm. unseres Dichinolyls werden in 500 CC. heisser, concentrirter Essigsäure in einem geräumigen Kolben aufgelöst. In diese Lösung wird eine siedende Auflösung von 65 Grm. übermangansaurem Kali in 1 Liter Wasser in kleinen Partien unter beständigem Umschütteln eingetragen. Anfänglich findet eine ziemlich lebhafte Einwirkung statt und es wird unter Kohlensäureentwicklung das Oxydationsmittel fast momentan verbraucht. Späterhin mässigt sich die Reaction und es tritt Ausscheidung von Braunstein ein. Ist schliesslich die gesammte Menge des Oxydationsmittels eingetragen, so wird nach dem

---

1 Der Name ist abgeleitet von κυκλος (Ring) und θραυστος (zerbrochen, gesprungen).

Erkalten der Braunstein von der schwach röthlichgelb gefärbten Flüssigkeit (*A*) durch Filtration getrennt und mit einer grösseren Menge kalten Wassers gut gewaschen. Der Braunstein enthält die gesammte Menge der gebildeten Kyklothraustinsäure, welche sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, in verdünnten Säuren und durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol besonders charakterisirt. Um diese Säure zu erhalten, muss man in den, in kaltem Wasser vertheilten Niederschlag (Braunstein) so lange gasförmige, schwefelige Säure einleiten, bis er als Mangansulfat in Lösung gebracht wurde. Diese Lösung (*B*) kann nun durch Filtration von der ungelöst gebliebenen Kyklothraustinsäure getrennt werden, die nach dem Waschen in der später zu beschreibenden Weise gereinigt wird. Das Filtrat *A* und die zugehörigen Waschwässer werden, um sie vor Zersetzung zu schützen, in einer Retorte im Kohlensäurestrom abdestillirt. Wenn die Flüssigkeit anfängt, concentrirter zu werden, scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, welche ein heftiges Stossen des Retorteninhaltes verursacht; desswegen muss das Weiterabdestilliren unterbrochen werden, um diese krystallinische, bräunlich gefärbte Abscheidung (*C*) nach dem Erkalten durch Filtration zu trennen. Das Abdestilliren der Laugen muss öfters unterbrochen werden, um die sich immer wieder abscheidenden Quantitäten von *C* zu entfernen.

Schliesslich werden die letzten Reste der Essigsäure durch anhaltendes Erhitzen auf dem Wasserbade verflüchtigt. Es hinterbleibt eine röthlichbraun gefärbte krystallinische Masse, die grosse Mengen essigsaures Kali und noch zwei Zersetzungsproducte des Dichinolyls enthält. Dieser Rückstand wird in einer grösseren Menge Wassers gelöst und hierauf mit Äther bis zur völligen Erschöpfung extrahirt. Der Äther hinterlässt beim Abdestilliren eine röthlichgelb gefärbte Krystallmasse (*D*), die durch eine kleine Quantität einer syrupösen Substanz verunreinigt ist. In der wässerigen, mit Äther ausgeschüttelten Flüssigkeit wird zunächst eine quantitative Bestimmung des Kaliums ausgeführt, danach die Menge der Schwefelsäure bestimmt, welche zur Umwandlung des Kalis in schwefelsaures Kali erforderlich ist (zweckmässig ist, 10% mehr Schwefelsäure hinzuzugeben) und hierauf am Wasserbade zur Trockene eingedampft. Die rückbleibende Salzmasse wird mit 85procentigem Alkohol wiederholt extrahirt. Der nach

dem Abdestilliren des Weingeistes hinterbleibende Rückstand wird dann öfters aus Alkohol und Ätheralkohol umkrystallisirt. Es bleibt endlich eine schwach gelblich krystallinische Masse *E*, die dem äusseren Ansehen nach grosse Ähnlichkeit mit *D* hat, zurück, die ebenfalls durch eine kleine Menge einer syrupösen Substanz verunreinigt ist.

Das eingangs erwähnte Filtrat *B* enthält neben den grossen Quantitäten von Mangansulfat auch kleine Quantitäten der gebildeten Oxydationsproducte (ausgenommen Kyklothraustinsäure) und wird behufs Gewinnung derselben zunächst concentrirt und mit absolutem Alkohol gefällt. Hierdurch wird ein grosser Theil des schwefelsauren Mangans entfernt, welches durch Absaugen von der alkoholischen Flüssigkeit getrennt wird. Diese letztere wird neuerdings eingedampft und wieder mit Alkohol gefällt. Durch Wiederholung dieser Operation erhält man schliesslich eine Lauge, in welcher ausser den organischen Substanzen auch noch schwefligsaures Manganoxydul vorhanden ist. Weil dieser Körper in Alkohol löslich, ist es zweckmässig, ihn durch Schwefelsäure in das in Alkohol unlösliche Mangansulfat zu verwandeln (die Menge der Schwefelsäure muss ebenfalls durch eine quantitative Bestimmung ermittelt werden). Endlich erhält man eine alkoholische Lösung, die fast nur die organischen Producte enthält; diese wird dann in derselben Weise verarbeitet, wie vorhin angegeben und liefert eine gewisse Menge von *D* und *E*, welche auch mit diesen Partien zur weiteren Reinigung verwendet wird.

Reindarstellung der Kyklothraustinsäure.

Nach dem Einleiten der schwefeligen Säure in den in Wasser vertheilten kyklothraustinsäurehältigen Braunstein hinterbleibt diese Säure als eine gelblichgraue, flockige, unlösliche Masse, die noch etwas Dichinolyl enthält, welches sich der Einwirkung des Oxydationsmittels entzogen hat. Um dieses zu entfernen, wird die gut gewaschene Rohausscheidung in heissem Wasser suspendirt und wird durch allmälige Zugabe von Kalilauge die Säure in Lösung gebracht, während das Dichinolyl ungelöst bleibt und durch Filtration entfernt wird. Wir haben bei der Oxydation von 100 Grm. Dichinolyl circa 7 Grm. Base zurückgewonnen. Die kalische Lösung der Kyklothraustinsäure wird nach dem Erkalten

mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wodurch die Gesammtmenge der Säure wieder abgeschieden wird. Nach dem Waschen und Trocknen dieser Ausscheidung wird sie wiederholt aus siedendem Xylol umkrystallisirt, eventuell mit Thierkohle entfärbt.

Die so dargestellte Kyklothraustinsäure ist im reinsten Zustande ein Aggregat von weissen, wolligen Krystallnadeln, die in heissem und kaltem Wasser unlöslich, nur schwierig in heissem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Xylol löslich sind. Eisessig nimmt die Säure leicht in der Wärme auf; die Kyklothraustinsäure löst sich in Salzsäure beim Erhitzen auf, die Lösung scheidet eine fein krystallinische, lebhaft gelb gefärbte Substanz ab, die als Salzsäureverbindung zu bezeichnen ist, und welche durch Wasser zersetzt wird.

Beim Erhitzen schmilzt die Kyklothraustinsäure, ein kleiner Theil verflüchtigt sich unzersetzt; bei weitem der grössere wird aber total zersetzt. Der Schmelzpunkt der reinen Säure wurde zu 252° C. (uncorr.) gefunden.

Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz lieferten die folgenden Werthe:

I. 0·2633 Grm. Substanz gaben 0·6747 Grm. Kohlensäure und 0·0984 Grm. Wasser.

II. 0·3083 Grm. Substanz gaben 0·7923 Grm. Kohlensäure und 0·1165 Grm. Wasser.

III. 0·2944 Grm. Substanz gaben 0·7566 Grm. Kohlensäure und 0·1102 Grm. Wasser.

IV. 0·3033 Grm. Substanz gaben 26·6 CC. Stickstoff bei 22° C. und 754·8 Mm.

V. 0·2852 Grm. Substanz gaben 24·9 CC. Stickstoff bei 24·9° C. und 738·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V
C.....	69·88	70·08	70·09	—	—
H.....	4·15	4·19	4·15	—	—
N.....	—	—	—	9·86	9·73.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die eingangs erwähnte Formel $C_{17}H_{12}N_2O_3$, für welche sich die folgenden Procentgehalte berechnen:

	$C_{17}H_{12}N_2O_3$	Gefunden im Mittel
C	69·86	70·01
H	4·11	4·16
N	9·58	9·79.

Die angegebene Formel haben wir durch die Untersuchung des Baryt- und Kalksalzes bestätigt.

Kalksalz. Dasselbe wird erhalten zunächst in Form eines flockigen, gelblichweissen Niederschlages, wenn zu der in verdünntem Ammoniak gelösten Kyklothraustinsäure Chlorcalcium zugesetzt wird. Der Niederschlag ist in heissem Wasser ziemlich löslich, beim Abkühlen der Lösung scheidet sich das Kalksalz in langen, feinen, schwach glänzenden, verfilzten Nadeln aus. Das Kalksalz enthält Krystallwasser, welches bei 100° vollständig entweicht. Die Analyse dieser bei der angegebenen Temperatur getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·3178 Grm. Substanz gaben 0·7622 Grm. Kohlensäure und 0·1043 Grm. Wasser.
II. 0·2729 Grm. Substanz gaben 0·0239 Grm. Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	I	II	$2(C_{17}H_{11}N_2O_3)Ca$
C	65·41	—	65·59
H	3·64	—	3·53
Ca	—	6·25	6·43.

Das lufttrockene Salz enthält 4 Moleküle Krystallwasser, wie die folgende Trockenbestimmung beweist:

0·3412 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0·0683 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$2(C_{17}H_{11}N_2O_2)Ca$
H_2O ..... 20·01	18·79.

Baryumsalz. Dasselbe gleicht in seinem äusseren Ansehen der Calciumverbindung und wird auch wie diese dargestellt. Das Baryumsalz enthält Krystallwasser. In der bei 150° C. getrockneten Substanz ergab eine Barytbestimmung:

0·4753 Grm. Substanz gaben 0·1467 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

		$2(C_{17}H_{11}N_2O_3)Ba$
Ba.....	18·06	18·24.

Die Kyklothraustinsäure ist dadurch besonders charakterisirt, dass sie leicht bei der

Einwirkung von Essigsäureanhydrid

ein Anhydrid liefert.

Wird Kyklothraustinsäure in Essigsäureanhydrid eingetragen, so wird die Säure beim Erwärmen leicht gelöst; aus der Lösung krystallisirt beim Abkühlen eine Substanz in langen farblosen, biegsamen Nadeln, die einen schwachen Glanz besitzen.

Diese Krystalle sind auch in Xylol, Benzol, Chloroform etc. ziemlich leicht löslich, hingegen ist die Verbindung nur äusserst schwierig in concentrirter Kalilauge beim Kochen löslich. Säuren scheiden aus dieser Lösung wieder die Kyklothraustinsäure ab. Die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstehende Substanz schmilzt bei 196° (uncorr.) und ist nach der Analyse und nach dem Verhalten als ein lactonartiges Anhydrid der Kyklothraustinsäure zu betrachten. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·2832 Grm. Substanz gaben 0·7713 Grm. Kohlensäure und 0·0955 Grm. Wasser.

II. 0·2954 Grm. Substanz gaben 27·0 CC. Stickstoff bei 19° C. und 754·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{17}H_{10}N_2O_2$
C.....	74·27	—	74·45
H	3·74	—	3·64
N	—	10·43	10·21.

Die Leichtigkeit, mit der die Bildung dieses lactonartigen Anhydrides erfolgt, kann mit Vortheil zur Reinigung der Kyklothraustinsäure verwendet werden, da man aus der Lösung des Kalisalzes, welches aus dem Anhydrid dargestellt wird, die Säure in vollkommen reinen, weissen Krystallflocken erhält.

Für die Constitution der Kyklothraustinsäure bezeichnend ist ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel und zwar erhält man,

je nachdem sie in saurer oder alkalischer Lösung angewendet werden, verschiedene Producte.

I. Oxydation in saurer Lösung.

Wird die Kyklothraustinsäure in Eisessig gelöst und mit übermangansaurem Kali in gleicher Weise behandelt, wie oben angegeben wurde, so entstehen jene Producte, welche wir auch aus dem Dichinolyl erhalten haben und die weiter unten beschreiben werden, nämlich die Chinaldinsäure, α-Oxyisocinchomeronsäure und Anthranilsäure. Die Verbindungen wurden durch die Analyse und durch den Vergleich identificirt.

II. Oxydation in alkalischer Lösung.

Die in verdünnter Kalilauge gelöste Kyklothraustinsäure wird von übermangansaurem Kali nur äusserst schwierig angegriffen und es bedarf einer langen Einwirkungsdauer, um die Gesammtmenge der Säure zu oxydiren.

Kocht man die alkalische Lösung der Säure so lange mit dem Oxydationsmittel, bis das Filtrat vom Braunstein auf Zusatz von verdünnter Salzsäure keine unveränderte Kyklothraustinsäure mehr ausscheidet und unterbricht dann, so lässt sich aus der abfiltrirten farblosen Lösung eine neue Säure gewinnen, wenn man nach dem Concentriren die Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit salpetersaurem Silber fällt und die weisse, gut gewaschene Silberfällung mit verdünnter Salzsäure in der Siedehitze zerlegt. Die Säure ist selbst in siedendem Wasser schwierig und nur in mit Salpetersäure angesäuertem heissem Wasser leicht löslich. Aus dieser Lösung scheidet sich beim längeren Stehen oder nach dem Concentriren eine weisse, perlmutterglänzende Masse ab, die aus einem Haufwerk von feinen Krystallblättchen besteht. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser kann die Substanz leicht rein dargestellt werden. Beim Erhitzen färbt sich die reine Säure bei 235° gelblich, weiters bräunlich und schmilzt unter Gasentwickelung bei 265—266° (uncorr.).

Die Analysen dieser krystallwasserfreien, bei 100° getrockneten Säure ergab Zahlen, aus welchen sich die Formel $C_{15}H_{10}N_2O_7$ berechnet.

I. 0·3020 Grm. Substanz gaben 0·6063 Grm. Kohlensäure und 0·0837 Grm Wasser.

II. 0·2043 Grm. Substanz gaben 0·4095 Grm. Kohlensäure und 0·0604 Grm. Wasser.

III. 0·3219 Grm. Substanz gaben 25·4 CC. Stickstoff bei 22° C. und 738·2 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_{15}H_{10}N_2O_7$
C.....	54·75	54·66	—	54·54
H.....	3·08	3·28	—	3·03
N.....	—	—	8·67	8·48.

Diese aus Kyklothraustinsäure entstehende Säure wollen wir Pyridanthrilsäure nennen. Sie liefert bei der Destillation ihres Kalksalzes ein gelb gefärbtes, basisches Öl, welches einen an Anilin erinnernden Geruch besitzt.

Die Säure ist charakterisirt durch ihr Verhalten bei der weiteren Oxydation. Es entsteht aus ihr Isocinchomeronsäure und Anthranilsäure, wenn sie in alkalischer, verdünnter Lösung durch lange Zeit der Einwirkung von übermangansaurem Kali ausgesetzt wird. Die Oxydation findet nur äusserst langsam statt und es bedarf tagelangen Kochens, um den Process zu Ende zu führen. Wir haben unter fortwährender Erneuerung des verdampften Wassers 72 Stunden erhitzen müssen, um 5 Grm. der Säure vollständig zu oxydiren.

Nach beendeter Einwirkung wird die vom Braunstein filtrirte farblose Flüssigkeit concentrirt, sodann mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt mit siedendem Wasser gewaschen und liefert endlich beim Zerlegen mit salzsäurehältigem siedendem Wasser ein Filtrat, aus welchem sich schon bei mässiger Concentration matte, kreideweisse Krystalle abscheiden. Nach wiederholtem Umkrystallisiren wird die Substanz in weissen, glanzlosen Krystalldrusen erhalten, deren Lösung mit Eisenvitriol eine röthliche Farbenreaction gibt. Die Säure enthält $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser und hat den Schmelzpunkt von 235°. (Isocinchomeronsäure schmilzt bei 236—237°).

Die Analysen lieferten Zahlen, welche mit den für Isocinchomeronsäure gerechneten vollkommen übereinstimmen.

0·2793 Grm. Substanz gaben 0·5169 Grm. Kohlensäure und 0·0763 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_5NO_4$
C.....	50·47	50·29
H.....	3·03	2·99.

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·4587 Grm. Substanz verloren bei 120° 0·0642 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_5NO_4+1^1/_2H_2O$
H_2O.....	13·98	13·91

Die Isocinchomeronsäure entsteht auch direct bei der Oxydation der Kyklothraustinsäure, wenn dieselbe gleich anfangs mit einem grossen Überschuss des Oxydationsmittels behandelt und durch mehrere Tage im Sieden erhalten wird.

Die Identität mit Isocinchomeronsäure findet eine Bestätigung in dem Umstande, dass aus unserer Säure beim Erhitzen mit Eisessig auf 220° (im geschlossenen Rohr) Nicotinsäure entsteht. Die Nicotinsäure wurde in der mehrfach beschriebenen Weise gereinigt, hatte den Schmelzpunkt 228° und gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

0·2346 Grm. Substanz gaben 0·5032 Grm. Kohlensäure und 0·0826 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_5NO_2$
C.....	58·40	58·53
H.....	3·91	4·06

Endlich haben wir noch eine kleine Quantität der Säure in das saure Ammonsalz umgewandelt und gefunden, dass das Product bei 251° C.[1] schmilzt. Herr Dr. Březina war so gütig, die Krystalle einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen und theilt uns hierüber Folgendes mit:

Die äusserst schlecht ausgebildeten Krystalle lassen eine sichere Identificirung nicht zu. Die unten angeführten Winkel,

[1] Weidel u. Herzig, Monatshefte für Chemie VI, pag. 936.

denen die am isocinchomeronsauren Ammon seinerzeit gefundenen beigesetzt sind, machen es jedoch wahrscheinlich, dass die beiden Verbindungen identisch sind.

Winkel	Alt (berechnet)	Neu gemessen
a b	84°46	86°52
a m	28 51	27 17
a d	57 22	61 25
b d	87 2	87 58

Das Filtrat vom isocinchomeronsauren Silber gab nach dem Eindampfen und dem Ausfällen des Silbers mit Chlornatrium ein farbloses Filtrat, welches, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, mit Äther geschüttelt, an diesen eine Substanz abgab, die nach dem Reinigen den Schmelzpunkt von 145° hatte und als Anthranilsäure erkannt wurde.

Aufarbeitung und Reinigung von *C*.

Die mit C bezeichnete krystallinische Masse ist der Hauptsache nach die α-Oxyisocinchomeronsäure, welche ihrer Schwerlöslichkeit halber beim Concentriren aus der essigsauren Lösung ausfällt. Diese Ausscheidung hat das Ansehen eines braunrothen, sandigen Pulvers und wird zunächst aus grossen Quantitäten siedenden Wassers umkrystallisirt, um eine kleine Menge einer humusartigen, unlöslichen Substanz zu entfernen. Diese Lösung liefert die Säure nach dem Abdampfen und Krystallisiren in wesentlich reinerer Form. Um die Substanz vollständig zu reinigen, ist es nothwendig, sie aus verdünnter Salzsäure, in welcher sie etwas leichter löslich ist, öfters (5—6 mal) umzukrystallisiren; beim letzten Umkrystallisiren ist es zweckmässig, eine Entfärbung mit ganz kleinen Quantitäten Thierkohle vorzunehmen. Die α-Oxyisocinchomeronsäure krystallisirt aus wässerigen Lösungen oder aus der Lösung in verdünnter Salzsäure

bei längerem Stehen in kleinen, harten, glasglänzenden Krystallkörnern aus, welche nahezu würfelförmig sind und dem rhombischen System angehören dürften.

Eine wässerige Lösung der Säure liefert mit einer Lösung von salpetersaurem Silber oder Chlorbaryum einen deutlich krystallinischen Niederschlag. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine charakteristische Farbenreaction, durch Eisenvitriollösung hingegen wird eine intensiv lichtgelbe Färbung hervorgerufen. Beim Erhitzen färbt sich die Säure dunkel, schmilzt und zersetzt sich, und zwar tritt die Braunfärbung bei 280° ein, der Schmelzpunkt wurde bei 287° bis 289° gefunden. Die Säure enthält kein Krystallwasser und ist in kaltem Wasser, Äther und Alkohol nahezu unlöslich. Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab Werthe, welche mit jenen, die sich für eine Oxypyridindicarbonsäure berechnen, vollkommen übereinstimmen.

I. 0·3035 Grm. Substanz gaben 0·5142 Grm. Kohlensäure und 0·0791 Grm. Wasser.

II. 0·2871 Grm. Substanz gaben 0·4841 Grm. Kohlensäure und 0·0748 Grm. Wasser.

III. 0·3202 Grm. Substanz gaben 22·1 CC. Stickstoff bei 17·6° C. und 739·3 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_7H_5NO_5$
C.....	46·20	46·00	—	45·90
H.....	2·89	2·89	—	2·73
N.....	—	—	7·72	7·65.

Es sind bereits zwei Säuren beschrieben worden, welche die angegebene Zusammensetzung haben, und daher als Oxypyridindicarbonsäure zu betrachten sind; und zwar die Ammonchelidonsäure[1] und die α-Oxychinolinsäure von Königs und Körner.[2] Mit diesen beiden Säuren kann die von uns aus dem Dichinolyl erhaltene Säure nicht identisch sein; wie dies die folgende Zusammenstellung zeigt:

[1] Litzenmayer, Inaug. Diss. Erlangen 1878, Lieben u. Haitinger, Monatsh. VI, p. 286.

[2] Berl. Ber. XVI, p. 2158.

	Ammonchelidonsäure	α-Oxychinolinsäure	α-Oxyisocinchomeronsäure
Schmelzpunkt	—	färbt sich beim Erhitzen im Capillarrohr schwarz ohne zu schmelzen	färbt sich beim Erhitzen auf 280° braun und schmilzt unter Aufschäumen bei 287—289°
Verhalten gegen Eisenchlorid	wird rothgelb	wässerige Lösung wird lichtroth gefärbt	gibt keine Farbenreaction
Verhalten gegen Eisenvitriol	gibt eine gelbe Färbung	gibt keine Farbenreaction	färbt intensiv gelb

Weiters unterscheidet sich unsere Säure von der α-Oxychinolinsäure durch das Verhalten gegen Baryum- und Silberlösungen. Während eine wässerige Lösung der α-Oxychinolinsäure bei Zugabe von Silbernitrat oder Chlorbaryum ein saures Silbersalz, beziehungsweise ein saures Baryumsalz ausscheidet, liefert unsere Säure bei analoger Behandlungsweise schön krystallisirte neutrale Salze; wir haben sowohl das Silber-, als das Baryumsalz hergestellt und haben durch die Untersuchung die Formel verificiren können.

Silbersalz. Dasselbe scheidet sich beim längeren Stehen einer mit Silbernitrat versetzten verdünnten wässerigen Lösung der α-Oxyisocinchomeronsäure in schwach glänzenden, farblosen Krystallnadeln ab, die vollkommen lichtbeständig, krystallwasserfrei und einmal auskrystallisirt selbst in siedendem Wasser kaum mehr löslich sind. Eine Silberbestimmung in dem bei 100° getrockneten Salze gab:

0·3288 Grm. Substanz gaben 0·1778 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	$C_7H_3Ag_2NO_5$
Ag..... 54·07	54·40.

Barytsalz. Diese Verbindung scheidet sich aus einer mit Chlorbaryum versetzten Lösung der α-Oxyisocinchomeronsäure

in feinen, seidenglänzenden, dünnen Nadeln ab, die kaum in Wasser löslich sind. Die Baryumbestimmung des bei 180° getrockneten Salzes ergab:

0·2746 Grm. Substanz gaben 0·1979 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

		$C_7H_3BaNO_5$
Ba.....	42·37	43·08.

Unsere α-Oxyisocinchomeronsäure ist aber auch von den beiden anderen bekannten Oxypyridindicarbonsäuren durch ihr Verhalten bei höherer Temperatur unterschieden.

Die Ammonchelidonsäure liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 195° neben Kohlensäure das γ-Oxypyridin; die α-Oxychinolinsäure liefert unter denselben Umständen die Oxynicotinsäure, aus welcher das α-Oxypyridin entsteht; unsere Säure verändert sich beim Erhitzen mit Wasser auf 195° gar nicht und verträgt auch ein Erhitzen bis auf 250° ohne Zersetzung zu erleiden. Sie wird auch nicht verändert, wenn das Erhitzen statt mit Wasser mit Eisessig auf 195° vorgenommen wird. Sie spaltet sich aber im Sinne der Gleichung:

$$C_7H_5NO_5 = CO_2 + C_6H_5NO_3$$

wenn sie mit Eisessig, dem circa 2% Essigsäureanhydrid zugesetzt wurden, im geschlossenen Rohre auf 210°[1] während 3—4 Stunden erhitzt wird. Nach dem Erhitzen ist die Röhre erfüllt mit einer Ausscheidung von schön glänzenden, schwach gelblich gefärbten Krystallnadeln, die von einer gelblichbraunen Lauge durchtränkt sind. Beim Öffnen der Röhre entweicht etwas Kohlensäure. Das Zersetzungsproduct, welches wohl als α-Oxynicotinsäure zu betrachten ist, kann ausserordentlich leicht rein erhalten werden, wenn das Reactionsproduct in einem Schälchen zum Trocknen eingedampft wird, der Rückstand in Wasser gelöst, mit etwas Thierkohle entfärbt und dann langsam verdunsten gelassen wird.

[1] Das genaue Einhalten dieser Temperatur ist unbedingt nothwendig, da eine Zersetzung der Säure nur wenige Grade unter derselben nicht erfolgt, wenige Grade aber über dieser Temperatur totale Zersetzung (Schwarzfärbung) eintritt.

Es krystallisirt aus dieser Lösung eine vollkommen weisse Masse, welche ein Aggregat von äusserst feinen, lebhaft glänzenden Nadeln darstellt. Häufig erreichen die Krystalle eine Länge von mehreren Centimetern. Die α-Oxynicotinsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, leichter im heissen löslich; die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht verändert, Eisenvitriol färbt die Lösung schwach gelblich, Silbernitrat ruft nach einiger Zeit die Ausscheidung eines krystallinischen Silbersalzes hervor. Die Substanz enthält kein Krystallwasser; beim Erhitzen schmilzt sie, ohne Zersetzung zu erleiden. Der Schmelzpunkt wurde bei 256° (uncorr.) gefunden. Über diese Temperatur erhitzt, tritt Zersetzung ein. Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab die mit der Formel $C_6H_5NO_3$ übereinstimmenden Zahlen:

I. 0·2695 Grm. Substanz gaben 0·5125 Grm. Kohlensäure und 0·0895 Grm. Wasser.

II. 0·2157 Grm. Substanz gaben 20·7 CC. Stickstoff bei 23·5° C. und 746·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_6H_5NO_3$
C.....	51·86	—	51·79
H	3·68	—	3·59
N	—	10·42	10·07.

Die gegebene Formel wurde durch die Untersuchung eines Silbersalzes controlirt. Dasselbe wird erhalten, indem eine verdünnte kalte, mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt und längere Zeit sich selbst überlassen wird. Es scheiden sich dann aus der Flüssigkeit weisse, feine, seidenartig glänzende Krystallnadeln ab, die vollständig lichtbeständig sind. Die Silberverbindung enthält kein Krystallwasser. Die bei 110° getrocknete Substanz gab:

0·2310 Grm. Substanz gaben 0·1009 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

		$C_6H_4AgNO_3$
Ag.....	43·68	43·90.

Unsere Oxypyridincarbonsäure ist mit den Producten gleicher Zusammensetzung, welche bis nun beschrieben sind, nicht identisch.

Von den zehn theoretisch möglichen Oxypyridinmonocarbonsäuren sind zur Zeit vier beschrieben, und zwar: die von der Picolinsäure derivirenden

α-Oxypicolinsäure von Ost[1]
β-Oxypicolinsäure von Ost[2]
γ-Oxypicolinsäure von Bellmann[3]

ferner die von der Nicotinsäure derivirende

Oxynicotinsäure von Geigy.[4]

Die zwischen den aufgezählten Säuren und unserer Säure obwaltenden Differenzen möge die folgende Tabelle zum Ausdruck bringen.

	α-Oxypicolinsäure	β-Oxypicolinsäure	γ-Oxypicolinsäure	α-Nicotinsäure	neue Säure
Schmelzpunkt	217°	250°	258°	302°	256°
Krystallwassergehalt	1 Mol.	1 Mol.	1 Mol.	frei	frei
Verhalten gegen Eisenchlorid	gelbe Färbung	gelbrothe Färbung schwächer als die α-Säure	gelbe Färbung	keine Färbung	keine Färbung

Bevor wir zur Aufstellung einer rationellen Formel schreiten, wollen wir den Zerfall beschreiben, welchen unsere Oxysäure erleidet, wenn sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird.

Bildung von α-Oxypyridin.

Wird die Säure in einem kleinen Retörtchen vorsichtig und ganz allmälig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so färbt sich die

---

1 Journ. f. pr. Chem. 27, 289.
2 Journ. f. pr. Chem. 27, 291 und 29. 64.
3 Journ. f. pr. Chem. 29, 7.
4 Berl. Ber. 1885.

anfangs zu einer farblosen Flüssigkeit geschmolzene Säure schwach gelblich, es tritt lebhaftes Aufschäumen ein und schliesslich destillirt (bei weiterem sehr vorsichtigem Erhitzen) ein farbloses dickliches Öl, welches schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt. Nur eine minime Menge der Säure wird hiebei unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt.

Das krystallinische Reactionsproduct ist leicht löslich in Wasser, Benzol, Äther etc. und ist am leichtesten rein zu erhalten, wenn man das Product in Benzol auflöst, die Lösung durch Schütteln mit Thierkohle entfärbt und die etwas concentrirte Lösung in Benzol, wie Geigy angibt, mit Petroleumäther versetzt. Nach wenigen Minuten scheiden sich aus der Flüssigkeit prächtig glänzende, farblose Nadeln ab, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt von 107° hatten und in allen Eigenschaften Übereinstimmung mit dem α-Oxypyridin von Geigy zeigten. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0·2633 Grm. Substanz gaben 0·5746 Grm. Kohlensäure und 0·1266 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_5H_5NO
C.....	62·97	63·15
H.....	5·34	5·26.

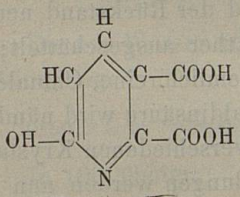
Die Identität des α-Oxypyridins mit dem aus unserer Säure gewonnenen Producte wird auch bestätigt durch das Verhalten desselben gegen Bromwasser. Das α-Oxypyridin liefert nach Geigy ein Bibromproduct, welches bei 206—207° schmilzt.

Wir haben nach der Angabe Geigy's das Bibromproduct aus unserer Substanz hergestellt und gefunden, dass sich dasselbe bei 195° braun färbt und bei 205° schmilzt.

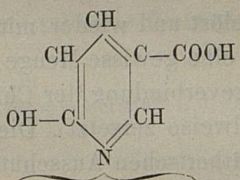
Das α-Oxypyridin erhält man auch bei der trockenen Destillation des Silbersalzes der α-Isocinchomeronsäure, nur ist die Ausbeute wesentlich geringer.

Durch die beschriebenen Reactionen ist der sichere Nachweis erbracht, dass unsere Oxypyridinmonocarbonsäure, beziehungsweise die Oxyisocinchomeronsäure die Hydroxylgruppe in der α-Stellung enthält.

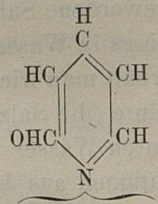
Weiters hat sich durch die Untersuchungen von Hantsch und Anderen gezeigt, dass aus allen Pyridindicarbonsäuren, welche eine der beiden Carboxylgruppen in der α-Stellung haben, beim Erhitzen der Säure für sich oder mit Eisessig die Abspaltung der in der α-Stellung befindlichen Carboxylgruppe stattfindet. Wir glauben daher berechtigt zu sein, anzunehmen, dass unsere Oxypyridinmonocarbonsäure die Carboxylgruppe in der Meta (β)-Stellung enthält. Die Oxynicotinsäure Geigy's entsteht aus der Oxychinolinsäure, welche ebenfalls die Hydroxylgruppe in der α-Stellung besitzt, so dass die Säure Geigy's als α'-Oxynicotinsäure, unsere Säure aber als α-Oxynicotinsäure zu bezeichnen wäre. Die folgenden Formeln erläutern die aufgestellten Behauptungen:



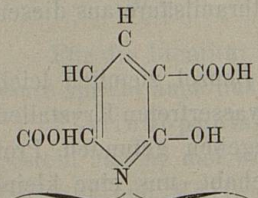
Oxychinolinsäure



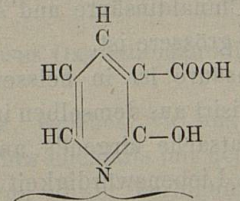
α'-Oxynicotinsäure



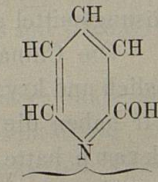
α-Oxypyridin



α-Oxyisocinchomeronsäure



α-Oxynicotinsäure



α-Oxypyridin

Aufarbeitung und Reinigung von *D* und *E*.

Die mit *D* und *E* bezeichneten Partien werden zweckmässigerweise vereinigt und zunächst in verdünnter Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirt nach dem Concentriren eine Substanz in schönen, schwach gelblich gefärbten Krystallen aus, die von der dunkel gefärbten Mutterlauge durch Absaugen getrennt werden. Aus dieser Lauge kann noch etwas von dieser Ausscheidung gewonnen werden; schliesslich trocknet dieselbe zu einer braunen, nicht mehr krystallisirenden, schmierigen Masse ein, welche umsoweniger einer eingehenden Untersuchung unter-

zogen wurde, als ihre Menge im Vergleiche zu den übrigen Producten eine sehr geringe war. Die gewonnenen Krystalle werden in einer grösseren Quantität Wasser gelöst und neuerdings mit Äther wiederholt ausgeschüttelt; der Äther hinterlässt nach dem Abdestilliren eine schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, welche leicht als ein Gemisch zweier Substanzen erkannt wird, wovon die eine in Äther leicht, die andere wesentlich schwerer löslich ist. Die leichter lösliche Substanz ist, wie wir gleich bemerken wollen, Anthranilsäure, die schwerer lösliche ist Chinaldinsäure. Die späteren Ausschüttelungen enthalten desshalb grössere Mengen von Chinaldinsäure als die ersteren.

Die rückbleibende wässerige Lösung wird nach dem Ausschütteln mit Äther wieder eingedampft und nachdem die frei gewordene Salzsäure verflüchtigt ist, wird der Rückstand neuerdings in Wasser gelöst und wieder mit Äther ausgeschüttelt; so erhält man wieder eine gewisse Menge ziemlich reiner Chinaldinsäure (die Salzsäureverbindung der Chinaldinsäure wird nämlich durch Wasser theilweise zersetzt). Die verschiedenen Krystallisationen aus den ätherischen Ausschüttelungen werden nun am besten aus siedendem Benzol umkrystallisirt, weil die Löslichkeitsdifferenz der Chinaldinsäure und Anthranilsäure aus diesem Lösungsmittel eine grössere ist.

Die Chinaldinsäure ist in heissem Benzol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus demselben in wasserfreien Krystallen. Wir haben die Thatsache nirgends angegeben gefunden. Prof. Skraup hatte die Liebenswürdigkeit gehabt, uns eine kleine Quantität von Chinaldinsäure zu überlassen, die aus Chinaldin hergestellt war und an diesem Präparate konnten wir constatiren, dass sich Chinaldinsäure in heissem Benzol leicht auflöst.

Aus der Lösung der Rohkrystallisation in Benzol kann eine Krystallfraction gewonnen werden, welche reicher an Chinaldinsäure ist und welche durch systematisches Umkrystallisiren (schliesslich Entfärbung) reine Chinaldinsäure liefert.

Dieses so gereinigte Präparat besass einen Schmelzpunkt von 155°, gab alle die Reactionen, die für Chinaldinsäure angegeben sind[1] und unterschied sich nur durch den Mangel des

[1] Müller und Döbner.

Krystallwassers. Als eine Probe aber aus Wasser umkrystallisirt wurde, erhielten wir auch ein Product mit 2 Molekülen Wasser.

Die Substanz lieferte bei der Analyse Zahlen, welche mit den für Chinaldinsäure gerechneten vollkommen übereinstimmen.

I. 0·2909 Grm. Substanz gaben 0·7408 Grm. Kohlensäure und 0·1089 Grm. Wasser.

II. 0·3017 Grm. Substanz gaben 21 CC. Stickstoff bei 14·8° C. und 749·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_7NO_2$
C.....	69·45	—	69·36
H.....	4·15	—	4·04
N.....	—	8·24	8·09.

Die aus Wasser umkrystallisirte Säure gab bei der Trockenbestimmung:

0·5079 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0867 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{10}H_7NO_2+2H_2O$
H_2O..... 17·07	17·22.

Für die Identität dieses Oxydationsproductes mit Chinaldinsäure spricht auch das

Platindoppelsalz, welches wir aus unserer Säure hergestellt haben, und welches ebenfalls mit der Beschreibung, die Döbner und Müller von dieser Verbindung gegeben haben, übereinstimmt.

Dieses Doppelsalz wurde in der gewöhnlichen Weise durch Zusammenmischen der salzsauren Lösung der Chinaldinsäure mit Platinchlorid hergestellt. Es scheiden sich aus der Flüssigkeit beim ruhigen Stehen schöne morgenrothe Krystalle aus, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure in prächtigen, triklinen Tafeln wieder erhalten werden.

Wir haben auf gleiche Weise aus der Chinaldinsäure, die uns von Herrn Prof. Skraup zur Verfügung gestellt war, ein Platindoppelsalz dargestellt. Diese, sowie die aus unserer Säure hergestellte Verbindung hat Herr Dr. Březina gütigst einer kry-

stallographischen Untersuchung unterzogen, über welche er folgende Mittheilung macht:

I. Das Chloroplatinat der Chinaldinsäure (aus Chinaldin dargestellt) ergab:

Krystallsystem: Triklin

Elemente: $a : b : c = 0 \cdot 8999 : 1 : 1 \cdot 3265$

$\xi = 86°30^m$, $\eta = 85°10'$, $\xi = 96°39'$

Formen $a\,(100)$, $b\,(010)$, $m\,(1\bar{1}0)$, $p\,(111)$, $q\,(\bar{1}11)$, $s\,(1\bar{1}1)$

Winkel:

		Rechnung	Messung
$a\,b$	(100) (010)	83° 3'	83° 3'
$a\,p$	(100) (111)	46 0	45 55
$p\,q$	(111) ($\bar{1}11$)	90 27	90 22
$a\,s$	(100) ($1\bar{1}1$)	54 11	54 3
$b\,p$	(010) (111)	49 52	49 47
$p\,s$	(111) ($1\bar{1}1$)	75 47	75 42

II. Das Chloroplatinat der Säure aus Py_α—Py_α-Dichinolyl gab Resultate, welche die Identität der beiden Substanzen beweisen:

Winkel	Rechnung	Messung
$a\,p$	46° 0'	45°59'
$p\,q$	90 27	90 43
$a\,s$	54 11	53 4
$p\,s$	75 47	74 51

Durch diese Mittheilung ist die Identität unseres, aus dem Dichinolyl gewonnenen Productes mit Chinaldinsäure ausser Frage gestellt. Die Analyse des Platindoppelsalzes lieferte die mit der Theorie in Einklang stehenden Werthe:

I. 0·3715 Grm. Substanz gaben 0·0953 Grm. Platin.

II. 0·3114 Grm. Substanz gaben 0·3564 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$2(C_{10}H_7NO_2+HCl)+PtCl_4$
Pt	25·65	—	25·73
Cl	—	28·31	28·19.

Die lufttrockene Substanz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche bei 105° vollkommen entweichen.

0·3898 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0183 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$2(C_{10}H_7NO_2+HCl)+PtCl_4+2H_2O$
H_2O..... 4·69	4·54.

Die vorhin erwähnte, in Benzol leicht lösliche Substanz ist Anthranilsäure, deren Gewinnung und Trennung von der sie begleitenden Chinaldinsäure in folgender Art gelingt. Die Lösung dieser, etwas chinaldinsäurehältigen Substanz in Benzol wurde mit kleinen Mengen Petroleumäther versetzt. Dadurch fällt der letzte Rest der Chinaldinsäure und eine kleine Menge einer gelblichen, harzigen Substanz aus. Nach Verjagen des Benzols und Petroleumäthers hinterbleibt die Anthranilsäure wesentlich reiner. Wir haben sie dann noch aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und erhielten beim Auskrystallisiren der concentrirten Lösung (die Lösung zeigte die für Anthranilsäure charakteristische blaue Fluorescenz) feine, weisse Krystallnadeln, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt von 142° besassen und alle Reactionen der Anthranilsäure gaben. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab ebenfalls die für diese Säure geforderten Procentgehalte.

I. 0·3011 Grm. Substanz gaben 0·6804 Grm. Kohlensäure und 0·1431 Grm. Wasser.

II. 0·2554 Grm. Substanz gaben 23·6 CC. Stickstoff bei 21·4° C. und 750·5 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_7H_7NO_2$
C.....	61·29	—	61·31
H	5·28	—	5·11
N	—	10·36	10·22.

Zum Überfluss haben wir noch einen kleinen Theil unserer Säure mit salpetriger Säure behandelt und hiebei Salicylsäure erhalten, deren Bildung wir durch die charakteristische Eisenreaction nachgewiesen haben.

Was die Ausbeute an den aufgezählten Oxydationsproducten anbelangt, so ist dieselbe als eine günstige zu bezeichnen, umsomehr, da die complicirten Darstellungs-, Trennungs- und Reinigungsmethoden die Menge wesentlich schmälern. Wir erhielten aus 70 Grm. Dichinolyl:

15 Grm. α-Oxyisocinchomeronsäure,

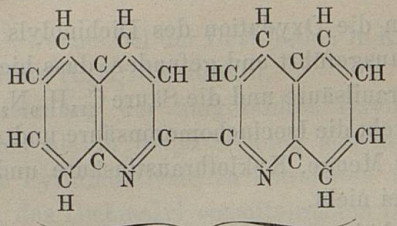
11 Grm. Kyklothraustinsäure,

8 Grm. Chinaldinsäure und

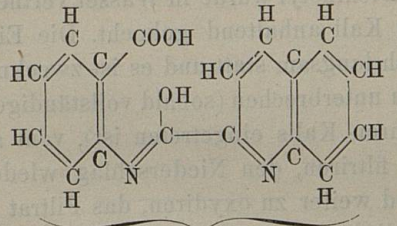
7 Grm. Anthranilsäure.

Obzwar nach den gegebenen Zahlen die Ausbeute an Chinaldinsäure gering erscheint, so glauben wir doch behaupten zu dürfen, dass bei der Oxydation des (*Pyα—Pyα*)-Dichinolyls diese Säure als Hauptproduct gebildet wird und die gefundene Menge ist nur desshalb so klein, weil die Darstellung und Reinigung mit grossen Verlusten verbunden ist. Überdies hat die Chinaldinsäure auch die Eigenschaft, namentlich in nicht völlig reinem Zustande sich zu verändern.

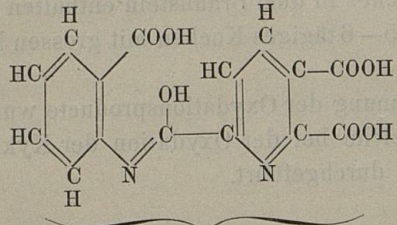
Die Entstehung dieser aufgezählten Oxydationsproducte lässt sich wohl nur erklären, wenn man unserem Dichinolyl die *αPy—αPy*-Stellung zuschreibt, denn nur aus einem solchen Producte kann die Kyklothraustinsäure entstehen, welche bei weiterer Oxydation in alkalischer Lösung die Isocinchomeronsäure (α′β-Pyridindicarbonsäure) neben Anthranilsäure liefert. Weiters findet auch die Bildung der Chinaldinsäure und der α-Oxyisocinchomeronsäure (des Oxydationsproductes der Kyklothraustinsäure in saurer Lösung) durch diese Annahme ihre Erklärung. Die obwaltenden Verhältnisse werden durch die nachstehenden Formeln am besten veranschaulicht.



Py_α—Py_α-Dichinolyl

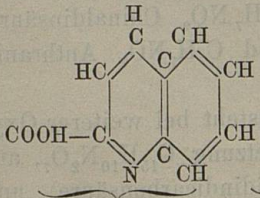


Kyklothraustinsäure

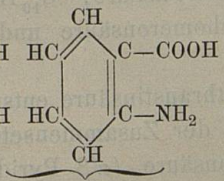


Pyridanthrylsäure

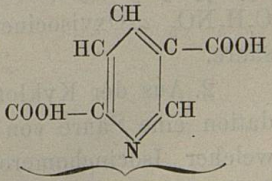
Bei weiterer Oxydation können aus den beiden Säuren die folgenden Verbindungen hervorgehen:



Chinaldinsäure



Anthranilsäure



Isocinchomeronsäure

Wir haben die Oxydation des Dichinolyls auch in alkalischer Lösung ausgeführt und gefunden, dass hiebei Isocinchomeronsäure, Anthranilsäure und die Säure $C_{15}H_{10}N_2O_7$ gebildet wird und zwar entsteht die Isocinchomeronsäure und Anthranilsäure in überwiegender Menge. Kyklothraustinsäure und Chinaldinsäure entstehen hiebei nicht.

Die Oxydation wurde in der folgenden Weise vorgenommen:

Gefälltes Dichinolyl wurde in Wasser vertheilt und mit übermangansaurem Kali anhaltend gekocht. Die Einwirkung findet ausserordentlich langsam statt und es ist zweckmässig, die Oxydation öfters zu unterbrechen (sobald vollständige Entfärbung des übermangansauren Kalis eingetreten ist), vom ausgeschiedenen Braunstein zu filtriren, den Niederschlag wieder in Wasser zu suspendiren und weiter zu oxydiren, das Filtrat hingegen aufzuarbeiten. Auf diese Art wird die Bildung von Oxalsäure, die offenbar aus der Anthranilsäure erfolgt, vermieden. Um alles Dichinolyl, welches in dem Braunstein enthalten ist, zu oxydiren, braucht es ein 5—6tägiges Kochen mit grossen Mengen Kaliumpermanganat.

Die Gewinnung der Oxydationsproducte wurde conform der Gewinnung, welche bei der Oxydation der Kyklothraustinsäure beschrieben ist, durchgeführt.

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Das Dichinolyl, welches durch die Einwirkung von Natrium auf Chinolin gebildet wird, liefert bei der Oxydation: $C_{17}H_{12}N_2O_3$ Kyklothraustinsäure, $C_{10}H_7NO_2$ Chinaldinsäure, $C_7H_5NO_5$ α-Oxyisocinchomeronsäure und $C_7H_7NO_2$ Anthranilsäure.

2. Aus der Kyklothraustinsäure entsteht bei weiterer Oxydation eine Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}N_2O_7$, aus welcher Isocinchomeronsäure ($\alpha'\beta$-Pyridindicarbonsäure) und Anthranilsäure entsteht.

3. Die Oxyisocinchomeronsäure liefert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt eine als α-Oxynicotinsäure zu betrachtende

Säure ($C_6H_5NO_3$), welche bei der Destillation in Kohlensäure und in das α-Oxypyridin (C_5H_5NO) zerfällt.

4. Die Entstehung der aufgezählten Oxydationsproducte, welche sämmtlich als in der α-Stellung substituirte Chinolin-, beziehungsweise Pyridinderivate zu betrachten sind, beweisen, dass die beiden, das Dichinolyl constituirenden Chinolylreste im Pyridinring in der α-Stellung verbunden sind und daher dem α-Dichinolin die Formel Py_α-Py_α-Dichinolyl zugesprochen werden muss.

Zur Kenntniss einiger Dichinolylverbindungen.

Von Dr. **H. Weidel** und **G. Gläser.**

(*Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.*)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Die Oxydation des (*αPy—αPy*) Dichinolyls hatte trotz der mannigfachen Variationen der Reactionsbedingungen ein positives Resultat nicht ergeben, und bevor es gelang, charakteristische Oxydationsproducte zu erhalten (vergleiche die vorstehende Abhandlung), hofften wir durch die Oxydation der phenolartigen, von der Dichinolyldisulfosäure derivirenden Körper zu Substanzen zu gelangen, welche einen Rückschluss auf die Constitution des Dichinolyls gestatten.

Diese Oxydichinolyle haben sich indess minder für diesen Zweck geeignet, es sind aber Verbindungen, die nicht ganz ohne Interesse sein dürften, und deshalb sollen die Erfahrungen und die Resultate, welche wir bei der Herstellung der Sulfosäuren und der Oxyproducte gesammelt haben, den Gegenstand der folgenden Mittheilung bilden.

Wie der Eine[1] von uns gefunden hat, entsteht durch die Einwirkung eines Gemisches von Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid auf das (*αPy—αPy*) Dichinolyl eine Disulfosäure. Bei der Widerholung der damals beschriebenen Versuche mit grösseren Quantitäten von Dichinolyl hat es sich gezeigt, dass die Reaction nicht so einfach verläuft, wie seinerzeit angegeben wurde, sondern dass hiebei drei Sulfosäuren entstehen und zwar wird, je nachdem das Mengenverhältnis zwischen Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid verändert wird, bald die eine, bald die andere als Hauptproduct gebildet.

Es entstehen, wie wir gleich vorausschicken wollen, zwei Disulfosäuren und eine Monosulfosäure des Dichinolyls, welche durch die differente Löslichkeit der Ammon- und Bleisalze in

[1] Monatshefte f. Chem. II. 499.

Wasser und verdünntem Alkohol getrennt werden können. Es war bei weitem der schwierigste Theil der vorliegenden Untersuchung die Trennungs- und Darstellungsmethoden festzustellen.

Bei Einwirkung eines Gemisches von 20 Theilen Vitriolöl und einem Theil Schwefelsäureanhydrid auf das Dichinolyl wird als Hauptproduct die Monosulfosäure gebildet. Als Nebenproducte entstehen kleine Quantitäten der beiden Disulfosäuren. Die Darstellung wird am zweckmässigsten in einer Retorte welche in ein Ölbad eingesenkt ist, vorgenommen. Die Temperatur des Retorteninhaltes soll 180°—190° nicht übersteigen. Das Erhitzen muss so lange andauern, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser eine reichliche Ausscheidung gibt, welche in Ammoniak beim Erwärmen vollkommen löslich ist. In der Regel ist dieses Stadium bei Anwendung von 100 Grm. Dichinolyl und 350 Grm. des Säuregemisches in 18—20 Stunden erreicht.

Wird zum Sulfuriren ein Gemisch von 4 Theilen Vitriolöl und 1 Theil Schwefelsäureanhydrid verwendet, sonst aber die gleichen Bedingungen eingehalten, so bildet sich als Hauptproduct die α-Disulfosäure, hingegen nur geringe Mengen der zweiten (β-Disulfosäure) und kleine Quantitäten der Monosulfosäure.

Die β-Säure wird in umso grösserer Menge erhalten, je reicher das zum Sulfuriren verwendete Säuregemisch an Schwefeltrioxyd wird. Zur Darstellung derselben haben wir eine Mischung von gleichen Theilen Vitriolöl und Anhydrid in Anwendung gebracht, mussten aber das Erhitzen auf die angegebene Temperatur in geschlossenen Röhren vornehmen. Die Aufarbeitung der Reactionsproducte, die unter den geschilderten Verhältnissen entstanden waren, war im Wesentlichen gleich und wurde auf folgende Art vorgenommen.

Nach beendeter Einwirkung der Schwefelsäure wird die zähflüssige, bräunlichgelb gefärbte Masse in eine grössere Menge (mehrere Liter) Wasser einfliessen gelassen. Dadurch scheidet sich eine undeutlich krystallinische Substanz (*A*) aus, die die Flüssigkeit breiig erstarren macht. Nach vier- bis fünfstündigem Stehen wird diese Ausscheidung von der sehr saueren, bräunlich gefärbten Lauge (*B*) durch Absaugen mittelst der Pumpe getrennt.

Aufarbeitung von *A*.

Die Ausscheidung *A* ist selbst in siedendem Wasser kaum löslich, namentlich dann, wenn die anhaftende Schwefelsäure durch Waschen vollständig entfernt war. Sie wird daher in verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung so lange mit Barytwasser in der Siedhitze versetzt, bis die noch vorhandene Schwefelsäure vollkommen ausgefällt ist. Nun wird in die stark alkalische, von schwefelsauerem Baryt befreite Lösung Kohlensäure eingeleitet, um den Überschuss des zugesetzten Barytes zu entfernen. Die hellgefärbte Flüssigkeit wird nach dem Filtriren so lange concentrirt, bis das Ammoniak verflüchtigt ist, hierauf mit heissem Wasser verdünnt und dann mit Bleizucker in der Siedhitze gefällt. Durch Hinzugabe dieses Reagens wird ein weisser Niederschlag (*C*) erzeugt, der ziemlich schwer löslich ist und von der Lösung durch Filtration und Waschen getrennt werden kann. Nach dem Erkalten wird die fast farblose Flüssigkeit mit Bleiessig bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt; hiedurch wird ein voluminöser Niederschlag (*D*) hervorgerufen. Das Filtrat von diesem liefert nun bei Hinzugabe von verdünntem Ammoniak eine Ausscheidung (*E*).

Durch diese einmalige Fällung wird indess keine vollständige Trennung bewerkstelligt. Deshalb ist es nöthig, jede dieser Bleifällungen nach dem Filtriren und Auswaschen in Wasser zu vertheilen, mit kohlensauerem Ammon zu zersetzen und das vom kohlensaueren Blei getrennte Ammonsalz nach dem Verjagen des überschüssigen Ammons neuerdings der Behandlung mit Bleizucker, Bleiessig und Ammoniak zu unterwerfen. Diese Operationen müssen wenn nöthig ein drittes, eventuell ein viertes Mal wiederholt werden.

Endlich werden die nun reinen Bleifällungen *C* und *D* durch die Zersetzung mit kohlensaurem Ammon in die Ammonsalze verwandelt. Die Fällung *E* wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Man erhält so aus *C* das Ammonsalz der α-Monosulfosäure des ($\alpha Py—\alpha Py$) Dichinolyls, aus *D* das Ammonsalz der β-Monosulfosäure und aus *E* die β Disulfosäure des ($\alpha Py—\alpha Py$) Dichinolyls. Bevor wir die so gewonnenen Verbindungen beschreiben, müssen wir noch die Methode angeben, nach welcher wir die

Aufarbeitung von *B*

vorgenommen haben. Die Lauge *B* enthält neben einer sehr grossen Quantität freier Schwefelsäure geringe Mengen der Monosulfosäure und der α-Disulfosäure, hingegen die Hauptmasse der β-Disulfosäure. Die Flüssigkeit wird zunächst mit einer sehr grossen Menge Wasser verdünnt, hierauf zum Sieden erhitzt und mit Barytwasser so lange versetzt, bis die Hauptmenge der Schwefelsäure ausgefällt ist. Die vom schwefelsaueren Baryt befreite Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und dann in gleicher Weise, wie früher angegeben, mit Barytwasser bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure behandelt, hierauf der Behandlung mit Kohlensäure unterworfen. Die schliesslich resultirenden Ammonsalze werden dann endlich durch die Behandlung mit Bleizucker, Bleiessig und Ammoniak in die Partien *C*, *D* und *E* zerlegt, welche zweckmässigerweise mit den entsprechenden aus *A* gewonnenen Fällungen vereint und gemeinschaftlich mit diesen aufgearbeitet werden.

α (*Pyα*—*Pyα*) Dichinolylmonosulfosäure.

Diese Verbindung stellt eine weisse aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse dar, welche ein mattes Ansehen besitzt, die selbst in siedendem Wasser nahezu unlöslich ist. Dieser Eigenschaft wegen kann sie aus der Lösung des Ammonsalzes (aus der Bleifällung *B* gewonnen) durch Zugabe von verdünnter Salzsäure abgeschieden werden. Die Monosulfosäure ist in concentrirten Säuren, wie Salzsäure, Essigsäure löslich, leicht wird sie nur von heisser englischer Schwefelsäure aufgenommen. Wir haben die freie Säure nicht analysirt, sondern haben ihre Zusammensetzung durch die Untersuchung einiger Salze festgestellt.

Kalisalz.

Dasselbe wurde aus dem Ammonsalz hergestellt, und zwar indem der Lösung desselben soviel einer titrirten reinen Kalilauge zugegeben wurde, als zur Austreibung des Ammoniaks nothwendig war. Die Lösung wurde eingedampft, der Trockenrückstand in 80%igem Alkohol in der Siedehitze gelöst. Beim längeren Stehen dieser Lösung schieden sich feine, weisse, biegsame, lange, schwach glänzende Nadeln des Salzes ab, die

durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt werden konnten. Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Zugabe von concentrirter Kalilauge aus dieser Lösung abgeschieden. Eine wässerige Auflösung des Salzes erzeugt mit Bleizucker, Silbernitrat und Kupfervitriol deutlich krystallinische Niederschläge. Das Kalisalz enthält Krystallwasser, welches schon bei 100°, leicht aber bei 120° entweicht.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab folgende Resultate:

I. 0·5868 Grm. Substanz gaben 0·1311 Grm. schwefelsaueres Kali
II. 0·6571 Grm. „ „ 0·4154 Grm. schwefelsaueren Baryt.

In 100 Theilen

I	II	$C_{18}H_{11}N_2\{SKO_3\}$
K.....10·29	—	10·45
S ..... —	8·68	8·55

Das lufttrockene Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser wie die folgende Bestimmung zeigt:

0·6405 Grm. Substanz verloren bei 120° C, 0·0537 Grm. Wasser

In 100 Theilen

	$C_{18}H_{11}N_2\{SKO_3\}+2H_2O$
H_2O.....8·38	8·77

Kupfersalz.

Wird zu einer verdünnten wässerigen Lösung des Kalisalzes eine verdünnte Kupfervitriollösung hinzugegeben, so tritt schon nach kurzer Zeit die Abscheidung eines licht gelblichgrünen Niederschlages ein, welcher aus mikroskopischen Kryställchen besteht. Das Kupfersalz ist fast unlöslich in kaltem Wasser und kann deshalb nach dem Abfiltriren mit Wasser ausgewaschen werden. Es enthält ebenfalls Krystallwasser. Die Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung ergab:

I 0·6536 Grm. Substanz gaben 0·0729 Grm. Kupfersulfur
II 0·5734 Grm. „ „ 0·3609 Grm. schwefelsaueren Baryt.

In 100 Theilen

I	II	$C_{18}H_{11}N_2\{ScuO_3$
Cu....8·90	—	8·65
S..... —	8·64	8·72

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·6936 Grm. Substanz verloren bei 120° C, 0·0400 Grm. Wasser

In 100 Theilen:

	$C_{18}H_{11}N_2\{ScuO_3+H_2O$
H_2O.....5·76	4·67

Die Analysen der beiden Salze beweisen, dass durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Dichinolyl eine Monosulfosäure gebildet wird. Diese Thatsache wird weiters durch den Umstand, dass die SHO_3-Gruppe durch OH ausgewechselt werden kann, bestätigt.

Einwirkung von Ätzkali auf die α-Monosulfosäure.

Diese Reaction muss mit äusserster Sorgfalt durchgeführt werden, wenn man eine günstige Ausbeute erzielen will und nur die Einhaltung der folgenden Bedingungen hat sich bewährt.

Zu der Lösung von 60 Grm. Kalisalz der α-Monosulfosäure wird die 6—8fache Menge Ätzkali zugegeben und hierauf das Wasser verdampft. Durch die Kalizugabe wird das Salz in der für das Gelingen der Operation nothwendigen feinen Vertheilung abgeschieden. Die Silberschale, in welcher man die Einwirkung vornimmt, wird in ein Ölbad eingesenkt und dieses erhitzt. Die Temperatur des Schaleninhaltes wird durch ein Thermometer, das in eine Silberhülse eingepasst ist, gemessen.

Bei circa 160° beginnt die Masse eine röthlichgelbe Farbe anzunehmen, welche bei steigender Temperatur an Intensität zunimmt. Bei circa 200° verschwindet die röthliche Farbe und macht einer intensiven Gelbfärbung Platz. Nun wird das Erhitzen durch längere Zeit fortgesetzt, jedoch muss vorsichtig darauf geachtet werden, dass die Temperatur nicht über 220° steigt, bis eine herausgenommene, in Wasser gelöste Probe beim genauen Neutralisiren mit Schwefelsäure einen gelblichweissen Niederschlag fallen lässt, der sich nach dem Abfiltriren in verdünnter Schwefelsäure leicht lösen muss; weiters darf das Filtrat von diesem Niederschlag bei Zugabe von Schwefelsäure bis zur saueren Rection keine unveränderte Sulfosäure mehr ausscheiden und muss reichlich schwefelige Säure entwickeln.

Ist dieses Stadium erreicht, wozu ein 4—5 stündiges Erhitzes erforderlich ist, so wird das Erhitzen unterbrochen und das Reactionsproduct in einer grösseren Menge siedenden Wassers gelöst. Die Lösung wird von einigen humösen Flocken filtrirt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt. Den ausfallenden gelblich grauweissen Niederschlag haben wir auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, dann in verdünntem Alkohol suspendirt und durch Zugabe einer kleinen Menge Ätzkali gelöst. Diese gelblichroth gefärbte Lösung der Kaliverbindung bringt man auf ein kleines Volum und lässt sie unter einem Exsiccator erkalten. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit prächtig glänzende Krystallblättchen einer Kaliverbindung ab, die die Flüssigkeit breiig erstarren machen. Die Ausscheidung trennt man durch Absaugen von der Mutterlauge, welche beim weiteren Eindampfen noch eine kleine Quantität dieser Verbindung liefert.

Die Kaliverbindung ist äusserst zersetzlich, wird schon durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt, leichter noch durch Kohlensäure; deshalb wird die Verbindung in heissem Wasser vertheilt und durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden. Das ausfallende Oxyproduct, welches nunmehr eine gelblichweisse Farbe besitzt, wird filtrirt, gut gewaschen und nach dem Trocknen aus Xylol, in welchem es in der Siedhitze löslich ist, mehrmals unkrystallisirt. Beim langsamen Abkühlen dieser Lösung scheidet sich das Oxydichinolyl in gelblichweissen, glänzenden Krystallnadeln ab, welche Herr Dr. Brezina so freundlich war auf ihre krystallographischen Verhältnisse zu untersuchen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

Nadelförmige, wahrscheinlich monokline Krystalle
Formen: $b(010)$, $m(110)$, Endflächen nicht messbar, Winkel:

Winkel		Messung
b m	(010).(110)	41° 53′
m m'	(110).($1\bar{1}0$)	96 12

Das Oxydichinolyl ist in Wasser unlöslich, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform lösen von demselben selbst in der Siedehitze nur kleine Quantitäten auf; leicht ist die Verbindung nur in Eisessig und in concentrirten Säuren löslich. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz, verflüchtigt sich theilweise. Der Schmelzpunkt des reinen α(*Py*α—*Py*α) Oxydichinolyls wurde bei 208 C° (uncorr.) gefunden. Beim Destilliren zersetzt sich ein ziemlich bedeutender Theil der Verbindung. Die Analysen der bei 130° getrockneten Substanz lieferten Zahlen, welche zur Formel $C_{18}H_{12}N_2O$ führten:

I 0·2911 Grm. Substanz gaben 0·8476 Grm. Kohlensäure und 0·1147 Grm. Wasser.

II 0·2643 Grm. Substanz gaben 0·7691 Grm. Kohlensäure und 0·1052 Grm. Wasser.

III 0·3537 Grm. Substanz gaben 31·8 CCm. Stickstoff bei 17° C. und 750·7 Mm.

	In 100 Theilen			
	I	II	III	$C_{18}H_{12}N_2O$
C	79·41	79·36	—	79·41
H	4·37	4·42	—	4·41
N	—	—	10·31	10·29

Das Oxydichinolyl verbindet sich mit Basen und Säuren und liefert Doppelverbindungen mit Metallchloriden. Wir haben die Richtigkeit der gegebenen Formel durch die Untersuchung einer Anzahl von Verbindungen controlirt.

Kaliumverbindung. Dieselbe scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung des Oxy-Productes bei Zugabe von alkoholischer Kalilösung ab, wenn das Lösungsmittel allmälig verdunstet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol kann die Verbindung gereinigt werden. Das Kalisalz bildet stark glänzende, anscheinend monokline Krystallblättchen, welche die Farbe des saueren chromsaueren Kalis besitzen. Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich, durch Wasser wird sie zersetzt. Beim Stehen über Schwefelsäure werden die Krystalle matt, weil das Krystallwasser theilweise abgegeben wird. Eine Kalibestimmung in der bei 140° getrockneten Substanz ergab.

0·4468 Grm. Substanz gaben 0·1254 Grm. schwefelsaueres Kali.

In 100 Theilen	$C_{18}H_{11}N_2OK$
K 12·59	12·63

Die lufttrockene Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, wie die folgende Bestimmung zeigt:

0·4775 Grm. Substanz verloren bei 140° C. 0·0307 Grm. Wasser.

In 100 Theilen	$C_{18}H_{11}N_2OK+H_2O$
H_2O.....6·43	5·48

Bleiverbindung. Dieselbe stellt ein hellgelb gefärbtes Krystallpulver dar, welches in Wasser, Alkohol, verdünnter Essigsäure etc. unlöslich ist. Sie wird erhalten, wenn eine heisse alkoholische Lösung des Oxydichinolyls (hiezu ist eine grosse Quantität Alkohol erforderlich) mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung versetzt wird und in gelinder Wärme durch längere Zeit stehen bleibt. Es scheiden sich dann aus der Flüssigkeit kleine, schwach glänzende, mikroskopische Krystallblättchen ab, die sobald eine Vermehrung derselben nicht mehr stattfindet, filtrirt, und mit heissem Alkohol ausgewaschen werden müssen. Bei der Darstellung dieser Verbindung muss darauf geachtet werden, dass kein zu grosser Überschuss von Bleizucker in Anwendung kommt. Das Bleisalz enthält kein Krystallwasser. Die Analyse der bei 140° C. getrockneten Substanz ergab:

I 0·3154 Grm. Substanz gaben 0·6604 Grm. Kohlensäure und 0·0854 Grm. Wasser.

II 0·4337 Grm. Substan gaben 0·1749 Grm. schwefelsaueres Blei.

	In 100 Theilen		
	I	II	$(C_{18}H_{11}N_2O)_2Pb$
C	57·42	—	57·67
H	3·00	—	2·93
Pb	—	27·55	27·63

Die Formel des α ($\alpha Py-\alpha Py$) Oxydichinolyls wird weiters bestätigt durch ein Acetyl-Product, welches sich bei der

Einwirkung von Essigsäureanhydrid

in hoher Temperatur auf dasselbe bildet. Durch Erhitzen eines Gemisches von Essigsäureanhydrid, Oxydichinolyl und geschmolzenem essigsaurem Natron in den von Liebermann seinerzeit angegebenen Verhältnissen bildet sich ein Acetyl-Product, welches nach beendeter Reaction beim Eintragen in Wasser in Form einer gelblich grauweissen, krümlichen Masse sich abscheidet. Ein

kleiner, in der verdünnten Essigsäure gelöster Theil der Verbindung wird durch Neutralisiren mit Soda abgeschieden. Behufs Reinigung wird das filtrirte und gut ausgewaschene Rohproduct nach dem Trocknen zuerst aus Essigäther und dann mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, erforderlichenfalls mit Thierkohle entfärbt.

Die Acetylverbindung stellt eine weisse, schwach glänzende aus feinen biegsamen Nadeln bestehende Masse dar, die das Aussehen des Chininsulfates besitzt. Es in kaltem und heissem Wasser unlöslich, leicht wird es von siedendem Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther, Benzol aufgenommen. Äther löst nur geringe Quantitäten der Verbindung. Das Acetyl-Product schmilzt bei 156°—157° C. (uncorr.). Es ist nicht unzersetzt flüchtig; sowohl durch Säuren, als durch Alkalien wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur in seine Componenten zerlegt. Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

I 0·2786 Grm. gaben 0·7806 Grm. Kohlensäure und 0·1133 Grm Wasser.

II 0·3059 Grm. Substanz gaben 24·1 CCm. Stickstoff der 16·2° C. und 754·6 Mm.

	In 100 Theilen		
	I	II	$C_{18}H_{11}N_2O.C_2H_3O$
C	76·44	—	76·43
H	4·51	—	4·45
N	—	9·11	8·95

Das Oxydichinolyl besitzt wie das Dichinolyl die auffallende Eigenschaft, nur ein Molekül Jodmethyl zu addiren.

(*Pyα—Pyα*) Dichinolyl-α-Disulfosäure.

Dieselbe ist identisch mit jener Säure, welche der Eine von uns bereit vor einigen Jahren beschrieben hat und wir können den damaligen Angaben nur wenig zufügen. Das Ammonsalz, welches aus den mit *C* bezeichneten Bleifällungen gewonnen wird, scheidet bei Zugabe von verdünnter Salzsäure nach kurzer Zeit die Sulfosäure in äusserst feinen, weissen Krystallnadeln ab, die schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind.

Wir haben das Ammonsalz in der vorhin (bei der Monosulfosäure) angegebenen Art in das Kalisalz verwandelt und dieses aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Kalisalz. Es ist in Wasser leicht löslich, doch ist die Löslichkeit desselben weit geringer als die des Kalisalzes der Monosulfosäure. Absoluter Alkohol, sowie 80procentiger Alkohol vermögen die Verbindung kaum aufzulösen, hingegen wird sie von 50procentigem Alkohol leicht aufgenommen. Aus dieser Lösung scheidet sich das Kalisalz beim Abkühlen in weissen, dünnen, seidenglänzenden Nadeln ab, welche, namentlich in getrocknetem Zustande die Eigenschaft haben, sich beim Verweilen am Lichte hellgelb zu färben. Das Kalisalz enthält Krystallwasser, welches theilweise bei 100°, leichter bei höherer Temperatur entweicht. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den seinerzeit angegebenen vollkommen übereinstimmen.

I 0·3975 Grm. Substanz gaben 0·1389 Grm. schwefelsaueres Kali.
II 0·4166 „ „ „ 0·3987 „ schwefelsaueren Baryt.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{10}N_2(SKO_3)_2$
K	15·69	—	15·88
S	—	13·14	13·00

Die Wasserbestimmungen zeigen, dass das lufttrockene Salz mit 5 Molekülen Wasser krystallisirt.

0·9655 Grm. Substanz verloren bei 150°, 0·1514 Grm. Wasser.

In 100 Theilen	$C_{18}H_{10}N_2(SKO_3)_2+5H_2O$
H_2O 15·68	15·45

Kupfersalz. Beim Vermischen einer verdünnten, siedenden wässerigen Lösung des disulfosaueren Kali scheiden sich nach einiger Zeit lichtbläulich grüne, glanzlose, mikroskopische Kryställchen aus, die spurenweise in Wasser löslich sind. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

I 0·4912 Grm. Substanz gaben 0·0968 Grm. Kupfersulfür.
II 0·4025 „ „ „ 0·3916 Grm. schwefelsaueren Baryt.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{10}N_2(S_2CuO_6)$
Cu	13·44	—	13·29
S	—	13·36	13·40

Die Wasserbestimmung zeigt, dass das Kupfersalz 6 Moleküle Krystallwasser enthält:

0·6079 Grm. Substanz verloren bei 120°, 0·1167 Grm. Wasser.

In 100 Theilen	$C_{18}H_{10}N_2(S_2CuO_6) + 6H_6O$
H_2O . . . : 18·79	18·44

Auch aus der α-Disulfosäure beziehungsweise aus dem Kalisalze derselben kann durch die Auswechselung des SHO_3 gegen die OH Gruppe ein α-Dioxydichinolyl hergestellt werden.

Einwirkung von Ätzkali auf die — *Pyα—Pyα*-Dichinolyl-α-Disulfosäure.

Auch diese Reaction muss mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden, weil allzuleicht statt des erwarteten Oxyproductes eine gelbe, harzige, amorphe Substanz entsteht.

Wir haben je 50 Grm. des reinen Kalisalzes mit der 8fachen Menge Ätzkali in einer Silberschale im Ölbade erhitzt und die Temperatur der Schmelze nie über 220° C. steigen lassen. Das Erhitzen wird so lange vorgenommen, bis eine Probe der honiggelb gefärbten Schmelze in Wasser gelöst beim Einleiten von Kohlensäure eine reichliche Ausscheidung einer gelblich weissen krystallinischen Substanz gab und das Filtrat von dieser, nach dem Eindampfen, beim Ansäuren mit Salzsäure keine unveränderte Sulfosäure mehr abschied. Dies ist in der Regel nach fünf bis sechsstündigem Erhitzen erreicht. Dann wird die Schmelze in einer grösseren Quantität Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt. Der ausfallende, voluminöse, gelblich weisse Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt nach dem Auswaschen in heissem Wasser suspendirt, durch Zugabe von Kalilauge gelöst, eventuell filtrirt und dann in der Siedehitze durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt. Nun scheidet sich das Oxyproduct krystallinisch und in reinerer Form ab. Das Auflösen in Kali und Wiederausfällen mit Kohlensäure wird so oft wiederholt, bis das, von der Ausscheidung ablaufende Filtrat farblos oder nur lichtgelb gefärbt erscheint. Diese Operationen schmälern zwar die Ausbeute, weil kleine Mengen der Verbindung in dem Kaliumcarbonat löslich sind, liefert aber

die Substanz so, dass sie nach zwei bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Xylol vollkommen rein ist.

Das α-Dioxydichinolyl ist in Xylol nur in der Siedehitze löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in kleinen, fast farblosen, schwach glänzenden Kryställchen aus. Es ist in Wasser, Äther, Alkohol, Benzol nahezu unlöslich; nur in der Hitze nimmt das letztere Lösungsmittel kleine Quantitäten desselben auf. Leicht ist das Dioxyproduct nur in verdünnten Säuren, Alkalien und Eisessig löslich. Die Lösungen besitzen eine goldgelbe Farbe. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 239° (uncorr.). Beim Erhitzen über diese Temperatur verflüchtigt sich ein Theil und verbreitet einen jasminartigen Geruch. Der bei weitem grössere Theil ist nicht unzersetzt flüchtig. Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz ergaben Zahlen, welche mit jenen, die sich für die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_2$ berechnen, vollkommen übereinstimmen:

I 0·2721 Grm. Substanz gaben 0·7468 Grm. Kohlensäure und 0·1018 Grm. Wasser,

II 0·2645 Grm Substanz gaben 0·7279 Grm. Kohlensäure und 0·1004 Grm. Wasser.

III 0·2610 Grm. Substanz gaben 22·5 CCm. Stickstoff bei 15·3° C. und 756·8 Mm.

In 100 Theilen

	I	II	III	$C_{18}H_{12}N_2O_2$
C	74·85	75·05	—	75·00
H	4·16	4·21	—	4·17
N	—	—	10·04	9·73

Das α-Dioxydichinolyl liefert mit Säuren und mit Basen leicht zersetzliche Verbindungen. Die Untersuchung derselben hat die Richtigkeit der gegebenen Formel bestätigt. Das Oxyproduct verbindet sich sowohl mit 1 als mit 2 Molekülen Säuren.

Salzsäure-Verbindungen. Wird das Dioxychinolyl in concentrirter kochender Salzsäure gelöst (hiezu ist eine bedeutende Quantität der Säure nothwendig), so scheidet sich beim Abkühlen der Lösung eine Verbindung in kleinen zarten, hellgelb gefärbten Nadeln ab, welche auf einem Saugfilter gesammelt von den letzten Mutterlaugen durch Absaugen auf einer porösen Platte getrennt werden müssen. Durch Wasser wird die Substanz zerlegt;

theilweise tritt auch Zerlegung beim Erhitzen ein. Die Verbindung, welche 2 Moleküle Salzsäure enthält, schwärzt sich bei 285° und schmilzt bei 290°—292°. Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab die folgenden Resultate:

I 0·3209 Grm. Substanz gaben 0·7016 Grm. Kohlensäure und 0·1146 Grm. Wasser.
II 0·2572 Grm. Substanz gaben 0·2077 Grm. Chlorsilber.

	In 100 Theilen		
	I	II	$C_{18}H_{12}N_2O_2+2HCl$
C	59·62	—	59·83
H	3·97	—	3·88
Cl	—	19·97	19·67

Wenn das Dioxydichinolyl in siedendem Wasser vertheilt wird und so lange Salzsäure tropfenweise hinzugeben wird, bis alles gelöst ist, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung eine Verbindung ab, welche aus feinen, glänzenden, verfilzten, gelben Nadeln besteht, welche nur 1 Molekül Salzsäure enthalten. Die Lösung dieser Verbindung gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig grüne Reaction. Eine Chlorbestimmung in der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0·3769 Grm. Substanz gaben 0·1683 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen	$C_{18}H_{12}N_2O_2+HCl$
Cl 11·04	10·93

Platindoppelverbindung des salzsauren α-Dioxydichinolyls. Dieselbe wird in Form kleiner, röthlichgelb gefärbter Krystallblättchen erhalten, wenn man zu der Lösung des Oxyproductes in concentrirter Salzsäure Platinchlorid zugibt. Die Plattindoppelverbindung ist sehr zersetzlich und wird schon durch feuchte Luft theilweise zerlegt.

Eine Platinbestimmung in der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab:

0·5074 Grm. Substanz gaben 0·1406 Grm. Platin.

In 100 Theilen	$C_{18}H_{12}N_2O_2+2HCl+PtCl_4$
Pt 27·71	27·87

Wie aus dem α-Oxydichinolyl leicht ein Acetylproduct gewonnen werden kann, so wird auch durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das α-Dioxy *Pyα—Pyα* Dichinolyl ein Acetylproduct gewonnen, welches einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der gegebenen Formel abgibt.

Die Darstellung und Reinigung desselben wurde in der früher angegebenen Weise ausgeführt. Es stellt im reinsten Zustande farblose, glänzende, schön krystallisirte Krystallkörner dar, welche in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther schon in der Kälte, leichter noch beim Erwärmen löslich sind. Das Acetyl-Product schmilzt bei 169—170° (uncorr.), es ist nicht unzersetzt flüchtig und wird durch Säuren und Alkalien in seine Bestandtheile zerlegt.

Besonders schöne Krystalle der Verbindung können erhalten werden, wenn eine Lösung derselben in einem Gemisch von Aceton und Alkohol oder Äther-Alkohol bei niederer Temperatur langsam abdunsten gelassen wird. Herr Dr. Brezina hatte die Güte eine krystallographische Bestimmung derselben vorzunehmen, über welche er Folgendes mittheilt:

Krystallsystem: rhomboedrisch

Elemente: $\xi = 104° 26 \cdot 3'$

Formen: $r(100)$ $a(10\bar{1})$

Winkel:

Flächen		Rechnung	Messung
$r.r'$	(100) (010)	70° 36′	70° 38·7′
$r.a$	(100) $(10\bar{1})$	54 42	54 43·3

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Werthe:

I 0·2903 Grm. Substanz gaben 0·7513 Grm. Kohlensäure und 0·1136 Grm. Wasser.

II 0·3245 Grm. Substanz gaben 22 CCm. Stickstoff bei 19° C. und 749·5 Mm.

	In 100 Theilen		
	I	II	$C_{18}H_{10}N_2(O.C_2H_3O)_2$
C	70·58	—	70·96
H	4·35	—	4·30
N	—	7·68	7·52

(*Pyα—Pyα*) Dichinolyl-β-Disulfosäure.

Diese Verbindung ist in Wasser leicht löslich und kann deshalb aus den Bleifällungen *E* durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Man erhält so eine lichtgelb gefärbte Lösung, die mit Thierkohle entfärbt die Säure nach dem Eindampfen in Form einer gelblich gefärbten, glasigen Masse hinterlässt. Die Säure kann indess auch krystallisirt erhalten werden, wenn eine concentrirte Lösung derselben während mehrerer Wochen ruhig stehen gelassen wird; sie bildet dann kleine, kugelige Krystalldrusen, welche aus feinen, glanzlosen Nadeln bestehen. Wir haben auch diese Säure nicht analysirt, sondern durch die Untersuchung des Kali- und Kupfersalzes die Formel festgestellt.

Kalisalz wurde durch genaues Absättigen einer Lösung der Säure mit Kali hergestellt. Gereinigt wurde die Verbindung in der Weise, dass die, durch Abdampfen und Trocknen gewonnene Salzmasse mit 95procentigem Alkohol in der Siedehitze extrahirt wurde. Beim Abkühlen der Lösung oder auch bei Zugabe von absolutem Alkohol fällt das Kalisalz in Form eines weissen, mikrokrystallinischen Pulvers aus, welches ungemein leicht in Wasser löslich ist und bei 120° getrocknet der Analyse unterworfen die folgenden Zahlen lieferte:

I 0·3671 Grm. Substanz gaben 0·1302 Grm. schwefelsaueres Kali.
II 0·3849 „ „ „ 0·3704 Grm. schwefelsauren Baryt.

	In 100 Theilen		
	I	II	$C_{18}H_{10}N_2(SKO_3)_2$
K	15·92	—	15·88
S	—	13·21	13 00

Kupersalz. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und wird als amorpher, lichtbläulichgrün gefärbter Niederschlag erhalten, wenn die Lösung der freien Säure mit Kupfercarbonat in der Siedehitze abgesättigt und nach dem Filtriren mit absolutem Alkohol gefällt wird.

Das bei 120° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

I. 0·5174 Grm. Substanz gaben 0·5034 Grm. schwefelsaueren Baryt.
II. 0·6282 „ „ „ 0·1063 „ Kupfersulfür.

	In 100 Theilen		
	I	II	$C_{18}H_{10}N_2(S_2CuO_6)$
S	13·36	—	13·40
Cu	—	13·51	13·29

Einwirkung von Ätzkali auf die *Pyα*—*Pyα*-Dichinolyl-β-Disulfosäure.

Hiebei entsteht ein Dioxyproduct, welches wir als β-Dioxy-(*Pyα*—*Pyα*)-Dichinolyl bezeichnen. Die Darstellung muss in der wie früher angegebenen Weise vorgenommen werden, nur ist zu bemerken, dass die Reaction schon bei niedrigerer Temperatur beginnt und sich auch unter 220° vollendet. Zweckmässig ist es, die Temperatur der Schmelze nie über 210° steigen zu lassen.

Das durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung abgeschiedene β-Dioxydichinolyl wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, weil es in Xylol nahezu unlöslich ist. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in feinen wolligen Nadeln aus, die, um völlig rein zu werden, mehrmals umkrystallisirt werden müssen.

Das β-Dioxydichinolyl stellt im reinsten Zustande eine glanzlose, weisse, feinkrystallinische Masse dar, welche in siedendem Alkohol schwer löslich ist. In Äther, Benzol, Xylol, Chloroform ist es selbst in der Hitze nur in äusserst kleinen Quantitäten löslich. Eisessig, verdünnte Säuren und Alkalien nehmen die Verbindung leicht und mit intensiv gelber Farbe auf. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz, verflüchtigt sich theilweise, während der grösste Theil vollständig zersetzt wird. Der Schmelzpunkt liegt über 305° C. Nicht vollständig gereinigte Partien besitzen einen niedrigeren um 300° liegenden Schmelzpunkt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·2621 Grm. Substanz gaben 0·7206 Grm. Kohlensäure und 0·0963 Grm. Wasser.
II. 0·2462 Grm. Substanz gaben 21·5 CCm. Stickstoff bei 22° C. und 753·3 Mm.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{12}N_2O_2$
C	74·98	—	75·00
H	4·08	—	4·16
N	—	9·80	9·73

Das β-Dioxydichinolyl liefert ebenfalls mit Säuren und Alkalien Verbindungen; wir haben jedoch nur zur Controle für die Richtigkeit der Formel das Acetylproduct hergestellt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das β-Dioxy-(*Pyα—Pyα*)-Dichinolyl.

Die Darstellung wurde wie früher angegeben vorgenommen. Die Reindarstellung gelingt am leichtesten durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rohproductes aus Essigäther, in welchem das Acetylproduct in der Siedehitze leicht löslich ist und beim Erkalten in glänzenden, farblosen Krystallblättchen ausfällt, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Die Acetylverbindung ist auch in Alkohol, etwas schwieriger in Äther löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 216°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die folgenden Resultate:

I. 0·2745 Grm. Substanz gaben 0·7146 Grm. Kohlensäure und 0·1076 Grm. Wasser.

II. 0·3448 Grm. Substanz gaben 24 CCm. Stickstoff bei 24° C. und 751·6 Mm.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{10}N_2(OC_2H_3O)_2$
C	70·99	—	70·96
H	4·35	—	4·30
N	—	7·71	7·52

Die gleichzeitige Entstehung der Isomeren α- und β-Dichinolyldisulfosäuren lässt die Annahme nicht unmöglich erscheinen, dass beim Erhitzen auf 190° C. der Disulfosäuren eine Verschiebung der Gruppen im Molekül stattgefunden hat, denn wie bekannt wird die α-(Ortho-)Sulfocinchoninsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf hohe Temperatur in die β-(Para-)Sulfo-

cinchoninsäure verwandelt. Eine solche Wanderung kann in dem vorliegenden Falle entweder mit den SHO_3-Resten vor sich gegangen sein, oder es kann eine Verschiebung der Bindungsstelle der Chinolylreste im Dichinolyl erfolgt sein. Im letzteren Falle war aus einem der beiden Dioxyproducte ein neues Dichinolyl zu erwarten, wenn dasselbe über Zinkstaub destillirt wird.

Wir haben zu diesem Ende das α-Dioxy-, das β-Dioxy- und auch das α-Oxydichinolyl der Destillation mit Zinkstaub unterworfen, haben aber in allen Fällen das beschriebene *Pyα—Pyα*-Dichinolyl zurückerhalten, welches wir an seinen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Krystallgestalt und Verhalten gegen Jodmethyl) leicht erkannt haben. Die Resultate dieser Versuche zeigen, dass eine Verschiebung der Bindestelle der beiden Chinolylreste nicht eingetreten war.

Dass eine Wanderung aber erfolgt, haben wir beobachten können, als wir die α-Disulfosäure mit Vitriolöl auf 280° erhitzt haben, weil hiebei fast die ganze Menge der α- in die β-Disulfosäure übergegangen war.

Demzufolge scheint es, dass zwischen den beiden Sulfosäuren des Dichinolyls eine ähnliche Beziehung obwaltet wie zwischen der α- und β-Sulfocinchoninsäure.

Unter dieser Annahme und unter der Voraussetzung, dass die Schwefelsäure in analoger Weise auf das Dichinolyl wie auf das Chinolin und die Cinchoninsäure wirkt, müsste die α-Säure als *Pyα—Pyα*-Dichinolyl-Di-(ortho-)Sulfosäure, die β-Säure hingegen als die *Pyα—Pyα*-Dichinolyl-Di-(para-)Sulfosäure zu bezeichnen sein.

Die grosse Menge von Dichinolyl, die wir zur Untersuchung der in dieser Abhandlung beschriebenen Derivate, sowie zur Herstellung der Oxydationsproducte benöthigt haben, hat es wünschenswerth gemacht, die ziemlich complicirte Gewinnungsmethode des Dichinolyls, die der Eine von uns beschrieben hat, zu vereinfachen. Es ist uns in der That gelungen, aus dem Chinolin 30—40 Procent Dichinolyl zu erhalten, wenn man in der folgenden Weise verfährt:

In 1 Kilo vollständig gereinigtes und getrocknetes Chinolin werden 80 Grm. Natrium eingetragen. Das Erhitzen wird nicht, wie früher angegeben, auf 190° vorgenommen, sondern anfänglich nur im Wasserbade ausgeführt. Dabei steigt die Temperatur des Kolbeninhaltes auf 105—106° C., das Natrium schmilzt, das Chinolin färbt sich anfänglich dunkelgelb, später rothviolett und wird immer dickflüssiger. Wenn so 5—6 Stunden erhitzt wurde, sinkt die Temperatur der Reactionsmasse auf 100° herab. Nun wird der Kolben in ein Ölbad übertragen und dort ganz allmälig höher erhitzt, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nach ungefähr 6 Stunden nicht höher als bis 160° gestiegen ist; der Kolbeninhalt erstarrt nach dem Abkühlen zu einem festen Brei, in welchem eine grosse Menge von Krystallen abgeschieden sind.

Dieser Brei wird mit absolutem Äther aufgeweicht. Der Äther löst das unzersetzte Chinolin, einen kleinen Theil des Dichinolyls und die neben diesem entstehenden Producte. Die aufgeweichte Masse giesst man, um die Natriumkugeln zurückzuhalten durch ein weitmaschiges Sieb, wäscht sie mit Äther ab, und sammelt nun das im Äther ungelöste (*A*) auf einem Saugfilter Die ablaufende Flüssigkeit, welche eine rothgelbe Farbe besitzt, wird vom Äther befreit und hinterlässt ein dickflüssiges dunkelbraungelb gefärbtes nach Chinolin riechendes Öl (*B*).

A stellt eine lichviolettbraun gefärbte krystallinische Masse dar, die ziemlich begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, weil sie eine bedeutende Menge Natron enthält. Sie wird, nachdem der Äther durch Liegen an der Luft verflüchtigt ist, in Wasser vertheilt, dann filtrirt, gut gewaschen und getrocknet und ist rohes Dichinolyl, welches weiter gereinigt wird im Vereine mit dem aus *B* zu gewinnenden Theil.

Von *B* wird durch Destillation ein bis 310° übergehendes Product *C* abgetrennt; bei dieser Temperatur nämlich wird die Destillation unterbrochen. Der Retorteninhalt erstarrt nach dem Abkühlen zu einer rubinrothen harzigen Masse, die mit einer grösseren Menge Äther übergossen an einem kühlen Orte längere Zeit stehn gelassen wird. Hiedurch bilden sich reichliche Krystallabscheidungen von Dichinolyl, welche, sobald alles Harz gelöst ist, auf einem Filter gesammelt, mit Äther gewaschen und dann mit (*B*) vereint weiter gereinigt werden. Die ätherische, vom

Dichinolyl getrennte Lösung liefert beim allmäligen Abdunsten des Äthers noch eine kleine Quantität der Base. Der grösste Theil aber bildet eine harzige, gelbrothe Masse, aus welcher charakterisirbare Producte vorläufig nicht dargestellt werden konnten. Aus 1 Kilo Chinolin haben wir circa 250 Grm. dieses Harzes erhalten.

B wird zunächst aus Alkohol umkrystallisirt, hierauf in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit heissem Wasser verdünnt, und mit kleinen Quantitäten Chromsäure oxydirt. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit wird derselben eine concentrirte Lösung der Chromsäure zugegeben; dadurch scheidet sich die Chromsäureverbindung des Dichinolyls krystallinisch aus, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichnet. Das gut gewaschene Chromat wird hierauf in Wasser vertheilt und durch Sodalösung zersetzt. Es entsteht nun eine Abscheidung von fast weissem Dichinolyl, welche nur noch zweimal aus Alkohol unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt zu werden braucht, um völlig farblos und rein zu werden. Man erhält aus einem Kilo Chinolin im ungünstigsten Falle 300, im günstigsten 400 Grm. der Base.

Der destillirbare Theil *C* wird durch längeres Erhitzen auf 100° im Wasserstoffstrom getrocknet (das Gewicht beträgt nach dem Trocknen 350—450 Grm.) und hierauf systematisch fractionirt. Durch oftmalige Wiederholung dieser Operation kann (*C*) in zwei Bestandtheile zerlegt werden, wenn man von einer verhältnissmässig kleinen Quantität sehr hoch siedender Producte absieht. Die Siedepunkte der beiden Fractionen liegen bei 229 bis 232 und bei 236—240° C. Letztere ist nach den Analysen und den Reactionen als Chinolin anzusprechen.

0·2773 Grm. Substanz gaben 0·8495 Grm. Kohlensäure und 0·1398 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen	C_9H_7N
C	83·55	83·72
H	5·60	5·42

Dass dieser Theil wirklich Chinolin ist, geht auch daraus hervor, dass er bei der Einwirkung von Natrium wieder das *Pyα—Pyα*-Dichinolyl liefert.

Die zweite zwischen 229 und 232° C. siedende Fraction, die ihrer Menge nach wesentlich grösser ist als die andere, gab bei

der Analyse Zahlen, welche mit den für Tetrahydrochinolin gerechneten vollkommen übereinstimmen.

0·2179 Grm. Substanz gaben 0·6501 Grm. Kohlensäure und 0·1615 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen	$C_9H_{11}N$
C	81·37	81·20
H	8·23	8·27

Die Identität dieser Substanz mit Tetrahydrochinolin haben wir auch durch den Vergleich des Jodmethyl-Additionsproductes und des Nitrosoproductes festgestellt. An diesen Körpern haben wir alle die Eigenschaften beobachten können, die Königs als charakteristisch hervorhebt.

Die Bildung des Tetrahydrochinolins bei der Einwirkung von Natrium auf Chinolin lässt vermuthen, dass die Bildung des Dichinolyls hauptsächlich im Sinne der Gleichung

$$\underbrace{5C_9H_7N}_{\text{Chinolin}} = \underbrace{2C_{18}H_{12}N_2}_{\text{Dichinolyl}} + \underbrace{C_9H_{11}N}_{\text{Tetrahydrochinolin}}$$

verläuft und es gewinnt den Anschein, als wenn die Condensation lediglich durch die Gegenwart des Natriums bedingt würde. In der That ist es uns nicht gelungen, ein Chinolinnatrium zu isoliren, dass aber eine gewisse Menge Natrium aufgenommen und verbraucht wird, findet in der Thatsache, dass das Tetrahydrochinolin energisch auf dieses Metall einwirkt und eine sehr zersetzliche Verbindung mit demselben liefert, ausreichende Erklärung.

Das *Pyα—Pyα*-Dichinolyl besitzt auch die Eigenschaft, mit dem Tetrahydrochinolin eine krystallinische Doppelverbindung einzugehen, welche sich durch ihre intensiv gelbe Farbe besonders auszeichnet. Die Rohausscheidung *B* enthält namhafte Quantitäten dieser Substanz und deshalb ist es nothwendig, die Oxydation mit Chromsäure durchzuführen, weil die Doppelverbindung hierbei zerstört wird.

Das Tetrahydrochinolin-Dichinolyl ist inzwischen kaum von constanter Zusammensetzung zu erhalten, weil beim Reinigen

theilweise Zersetzung eintritt. Deswegen schwankt auch der Schmelzpunkt zwischen 120° und 142°. Durch Salzsäure wird sie intensiv roth gefärbt, wird aber zum grössten Theil zersetzt. Wir haben eine Analyse dieser Doppelverbindung nicht ausgeführt.

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Durch die Einwirkung eines Gemisches von Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid auf das *Pyα*—*Pyα*-Dichinolyl entstehen die

Pyα—*Pyα*-Dichinolyl-α-Monosulfosäure,
Pyα—*Pyα*-Dichinolyl-α-Disulfosäure,
Pyα—*Pyα*-Dichinolyl-β-Disulfosäure.

2. Durch die Auswechslung der —SHO_3-Reste in den Sulfosäuren durch die OH-Gruppe werden Oxyproducte des Dichinolyls gebildet, welche als

α-Oxy - (*Pyα*—*Pyα*-)Dichinolyl,
α-Dioxy-(*Pyα*—*Pyα*-)Dichinolyl,
β-Dioxy-(*Pyα*—*Pyα*-)Dichinolyl

zu bezeichnen sind.

3. Ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass der Eintritt der Sulfogruppe, beziehungsweise der OH-Gruppe im Dichinolyl im Benzolkerne erfolgt.

Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum.

II. Abhandlung.

(Mit 2 Holzschnitten.)

Von Dr. J. M. Eder.
Professor an der Staatsgewerbeschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1886.)

Im Anschlusse an meine vorhergegangenen Arbeiten[1] über das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum und den Einfluss von zugesetzten Farbstoffen hiebei, untersuchte ich eine Reihe von Farbstoffen, wobei ich mein Augenmerk auf homologe oder isomere Farbstoffe richtete und solche, soweit sie mir zugänglich waren, in den Kreis meiner Untersuchungen einbezog.

In meiner kurzen vorläufigen Notiz im Wiener Akademie-Anzeiger vom 1. April 1886 erwähnte ich die wichtigeren dieser neuen Sensibilisatoren, deren Eigenschaften ich nunmehr eingehender beschreibe. Zugleich nahm ich Rücksicht auf den Einfluss der Anwesenheit von Bromkalium im Bromsilber, sowie auf den Zusammenhang zwischen Absorption und Sensibilisirung und die Wichtigkeit, welche gelbe oder rothe Schirme vor dem Spectralapparate für die Spectrumphotographie mit gefärbtem und gewöhnlichem Bromsilber erlangen können.

---

[1] Über das Verhalten der Haloïdverbindungen des Silbers etc. (Sitzungsberichte der kais. Akad. der Wissensch. Wien, II. Abth, Bd. XC Dec.-Heft. 1884.) — Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum. Erste Abhandlung. (Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wissensch., Wien. II. Abth., Bd. XCII. Dec.-Heft. 1886).

Die praktischen Methoden, welche sich für die Spectrumphotographie, mikroskopische und astronomische Photographie aus diesen Arbeiten ergeben, werden in einer getrennten Abhandlung niedergelegt werden.

Coeruleïn.

Dieser Farbstoff, welcher durch Erhitzen von Galleïn mit Schwefelsäure entsteht, löst sich sehr schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln auf; in Alkalien löst er sich in grüner Farbe. Geeigneter ist Coeruleïnsulfit (= Coeruleïn.S), welches eine Doppelverbindung von Coeruleïn mit Natriumbisulfit ist und sich in Wasser auflöst. Coeruleïn macht in alkalischer Lösung das Bromsilber wesentlich empfindlicher für die weniger brechbaren Strahlen (bis ins äusserste Roth). Es ist der beste Sensibilisator für die Strahlen in der Region der Fraunhofer'schen Linie *A*, welcher mir bis jetzt unterkam und übertrifft das Naphtolblau an Rothempfindlichkeit, sowie an der Reinheit der Photographien; denn Naphtolblau gibt leicht zu unregelmässigen Reductionen und Schleier Veranlassung.

Um Bromsilbergelatineplatten mit Coeruleïn zu sensibilisiren, gehe ich in folgender Weise vor:

0·1 Grm. Coeruleïn.S.[1] werden in 10 CC. Wasser gelöst und sofort verarbeitet. Man mischt 1 bis 2 CC. dieser Lösung mit 100 CC. Wasser und 8 Tropfen Ammoniak, badet die Bromsilberplatten durch 3—4 Minuten und stellt selbe aufrecht zum Trocknen hin.[2] Die Lösungen zersetzen sich rasch. Die gebadeten Platten halten trotzdem längere Zeit (Beobachtungsdauer = 2 Wochen), scheinen mir aber frisch besser zu wirken.

Diese „Coeruleïn-Platten" sind für alle Strahlen des Spectrums von Ultraviolett bis über *A* (im Roth) empfindlich und geben die Linien scharf wieder. Es überwiegt jedoch die

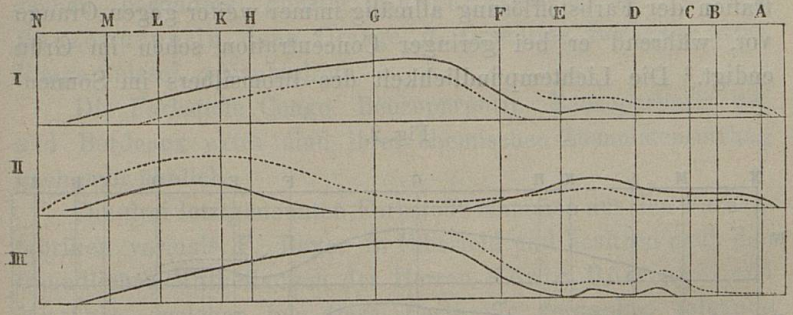
---

[1] Bezogen von Dr. Schuchardt in Görlitz.

[2] Ich trockne die Platten freistehend in einem völlig finsteren ventilirten Zimmer, was 5 bis 8 Stunden Zeit in Anspruch nimmt. — Man soll sich zu diesem Versuche einer empfindlichen Sorte von Gelatinetrockenplatten des Handels (18 bis 23 Grad des Warnecke-Sensitometers) bedienen.

Lichtempfindlichkeit für Blau, und ist auch für Violett und Ultraviolett sehr gross, so dass man gut thut bei der Photographie des Sonnenspectrums ein dunkelgelbes Glas vor den Spalt zu bringen, oder einen Schirm von Chrysoïdin einzuschieben. Ich benütze eine alkoholische Chrysoïdin-Lösung (1 : 12000), welche sich in einer Glaswanne von 11 Mm. Dicke befindet. Bei einer Belichtung von 30 bis 90 Secunden (bis 4 Minuten) gibt der Steinheil'sche Spectrograph (3 Flintglasprismen) ein deutliches Bild des Sonnenspectrums; von *A* bis *D* ist die photographische Wirkung ungefähr gleichmässig, bei *D* bis *E* erhebt sie sich zu einer stärkeren Wirkung; im Blau befindet sich je nach der Concentration der Chrysoïdin-Lösung in der Glaswanne ein mehr oder weniger breites Minimum; von *F* oder *G* angefangen tritt das Spectrum mit allen seinen Linien ausserordentlich scharf wieder hervor und erstreckt sich bis über *O* ins Ultraviolett. (s. Curve I und II).

Fig. 1.



I. Bild des Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatine gefärbt mit Coeruleïn. — II. Dasselbe; mit einem Chrysoidin-Schirm vor dem Spalte. — III. Typisches Spectrumbild auf Bromsilber gefärbt mit Diazoresorufin oder Bleu Coupier.

Als Entwickler dient Pyro-Pottaschen- oder Pyro-Soda-Lösung mit etwas Bromkalium.

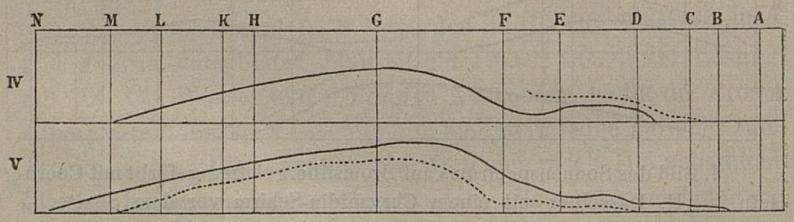
Bringt man vor dem Spalte des Spectrographen ein rothes Kupferoxydulglas an, so wird das Violett bis Grün sehr stark gedämpft und das Spectrum erscheint ungefähr von der Fraunhofer'schen Linie *D* bis Roth sehr deutlich. Es treten sogar zwei Linien im Infraroth (*Z* und *X*?) bei langer Belichtung hervor. Durch das Rubinglas dringt jedoch auch blaues und

violettes Licht, welches durch das rothe Glas wohl stark geschwächt, aber nicht völlig absorbirt wird. Solche Gläser können mit Erfolg bei der Photographie des Spectral-Roth benützt werden; die Chrysoïdin-Schirme oder andere ähnliche gelbe Farbstoffe gestatten jedoch im Allgemeinen kürzere Belichtung. Für das äusserste Roth können combinirte rothe Kupfer- und blaue Kobalt-Gläser verwendet werden.

Congo[1]**, Benzopurpurin, Benzopurpurin 4*B*, Bordeaux extra, Orange *R*, Rouge Suisse, α-Naphtol-Roth.**

Die oben erwähnten Farbstoffe sind orangeroth bis violettroth, lösen sich in Wasser, zersetzen sich nicht mit Ammoniak und sind gute Sensibilisatoren des Bromsilbers für Grün und Gelb. Sie zeigen ein breites Absorptionsband in Blau bis Grün, welches nicht scharf gegen das rothe Ende zu begrenzt ist, sondern der Absorptionsstreifen rückt mit steigender Concentration der Farbstofflösung allmälig immer weiter gegen Orange vor, während er bei geringer Concentration schon im Grün endigt.[2] Die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers im Sonnen-

Fig. 2.



IV. Spectrumbild auf Bromsilber gefärbt mit Congo, Benzopurpurin, α-Naphtolroth etc. — V. Auf Bromsilber gefärbt mit gewissen Indulinsorten.

---

[1] Ich verdanke diesen Farbstoff der Freundlichkeit des Herrn Dr. Schultz in Berlin. Congo war der erste Farbstoff, mit welchem das Benzidin in die chemische Industrie eingeführt wurde. Seitdem bildet dieses Grundmateriale mit dem homologen Toluidin die Basis einer ganzen Reihe werthvoller Farbstoffe, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie sich auf Baumwolle ohne Beize fixiren und ziemlich echt sind.

[2] Die Veröffentlichung meiner diesbezüglichen Untersuchungen behalte ich mir für später vor.

spectrum wird durch diese Farbstoffe um ein breites Band im Grün bis Gelb oder Orange (*E* bis über *D*) erhöht. Die Sensibilisirung schliesst enge an das normale Spectrumbild auf Bromsilber an; ein scharf ausgeprägtes Maximum ist bei geringem Farbstoffzusatz nicht zu beobachten, sondern die Wirkung des Lichtes setzt sich von *E* bis *D* (oder bei Benzopurpurin 4*B*, Congo und den mehr tiefrothen Farben mitunter bis über *C*) fort. Bei stärkerem Farbstoffzusatz trennt sich die Wirkung im Gelbgrün von jener im blauen Theil des Spectrums durch eine Stelle schwächerer Empfindlichkeit, oder die Empfindlichkeit gegen die Strahlen von *E* bis *D* wird in höherem Grade gesteigert, als für Strahlen von *E* bis *F* (s. Curve IV; die punktirte Curve stellt den Verlauf des Spectrumbildes bei längerer Belichtung dar).

Am besten sind die Farbstoffe als Bäder mit Ammoniakzusatz für Bromsilbergelatine anzuwenden.[1]

Von den genannten Farbstoffen wirkte bei meinen Versuchen besonders günstig: Benzopurpurin 4*B*,[2] Congo, Benzopurpurin, dann Orange *R*, Orseilline, Bordeaux extra, Rouge Suisse[3], α-Naphtolroth.

Die Farbstoffe Congo, Benzopurpurin, Benzopurpurin 4*B*, und Bordeaux extra sind ihrer chemischen Zusammensetzung nach sehr ähnlich.

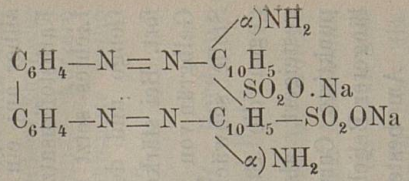
Die drei letztgenannten Farbstoffe stammen aus den Farbenfabriken vormals F. Bayer in Elberfeld und besitzen nach den freundlichen Mittheilungen der Herren König, Böttinger und Matthis, welchen ich diese Farbstoffe verdanke, folgende Zusammensetzung:

---

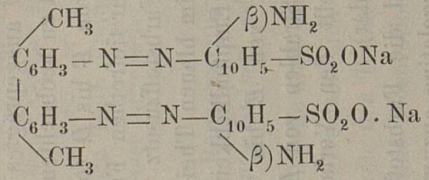
[1] 2 bis 4 CC. Farbstofflösung (1 : 400), 100 CC. Wasser und 1 bis 2 CC. Ammoniak.

[2] 2 CC. Farbstofflösung (1 : 400), 100 CC. Wasser und $^1/_2$ CC. Ammoniak.

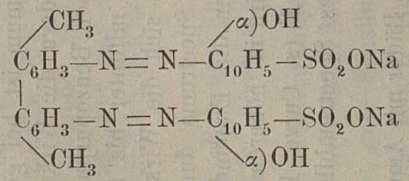
[3] Aus der Anilinfarbenfabrik von Herrn J. R. Geigy in Basel.



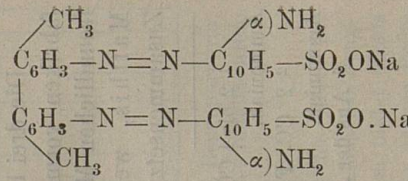
Congo



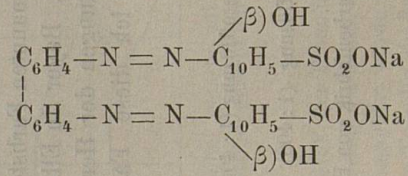
Benzopurpurin



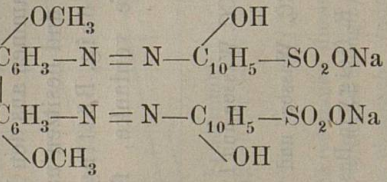
Azoblau[1] (aus Fabrik in Elberfeld)



Benzopurpurin 4*B*



Bordeaux extra



Benzoazurin[1]

[1] Handelsfarbstoffe aus der Anilinfabrik von Elberfeld (vorm. Bayer.)

Es ist also Benzopurpurin 4*B* das Homologe des Congo; während letzteres durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf α-Naphtylaminsulfosäure erhalten wird, entsteht Benzopurpurin durch Einwirkung von Tetrazoditolyl auf α-Naphtylaminsulfosäure. Isomer mit dem Benzopurpurin 4*B* ist das Benzopurpurin, welches aus Tetrazoditolyl und β-Naphtylaminsulfosäure erhalten wird. Unter diesen erscheint Benzopurpurin 4*B* mir als Sensibilisator am geeignetsten; der Farbstoff besitzt stärkeren Blaustich als Congo und sensibilisirt weiter gegen Orange (Roth) zu. Der „α-Farbstoff" wirkt etwas kräftiger als der „β-Farbstoff". (Über Azoblau und Benzoazurin s. u.)

Bordeaux extra[1] wirkt schwächer, desgleichen Azoblau[2]; noch schwächer Benzo-Azurin[3] (sämmtliche Farbstoffe erhielt ich aus der Fabrik in Elberfeld). Es scheint also das Eintreten der Hydroxylgruppe an Stelle der Amidogruppe die sensibilisirende Wirkung zu vermindern, sowie diese Substitution auch das Absorptionsvermögen beeinflusst.

Der Eintritt von Methyl in den Farbstoff macht die Nuance bläulicher; die sensibilisirende Wirkung erstreckt sich dann auch weiter gegen Roth.

Von den zwei isomeren Farbstoffen Benzopurpurin zeigt derjenige aus Alpha-Naphtylaminsulfosäure eine etwas bessere sensibilisirende Wirkung als derjenige aus Beta-Säure.

Ich beobachtete noch bei anderen Azofarbstoffen, welche in dieselbe homologe Reihe gehören, dass die Präparate aus α-Naphtol besser als diejenigen aus β-Naphtol sensibilisiren: Nämlich bei Orange *R* (Geigy) und Säureorange (Geigy). Ersteres ist aus Diazobenzolsulfosäure und α-Naphtol hergestellt und sensibilisirt das Bromsilber zwischen *E* und *D* (ähnlich wie Congo, aber schwächer.) Das isomere Säureorange ist hergestellt aus Diazobenzolsulfosäure mit β-Naphtol und sensibilisirt merklich schwächer für Grün und Gelb.

Es liegt somit an zwei isomeren Farbstoffen die interessante Beobachtung vor, dass sie sich, in Spectrographen als Sensibili-

---

1 Aus Benzidin und β-Naphtolmonosulfosäure hergestellt.
2 Aus Tetrazoditolyl- und α-Naphtolsulfosäure dargestellt.
3 Aus Tetrazodiphenoläther und α-Naphtolsulfosäure.

satoren deutlich verschieden verhalten, und zwar weniger durch die qualitative als quantitative Sensibilisirung.

Ein orangerother Farbstoff, welcher sich vom Orange *R* dadurch unterscheidet, dass die Sulfogruppe fehlt und der aus Diazobenzol und α-Naphtol hergestellt ist (Privat-Mittheilung des Herrn Dr. Joh. Walter), zeigt gleichfalls ein deutliches Band der Sensibilisirung zwischen *D* und *E* im Sonnenspectrum. Dieser Farbstoff hat die Formel:

$$C_6H_5—N=N—C_{10}H_6\cdot(OH)_\alpha$$

Vergleicht man damit die Formel (nach Dr. Walter) von Orange *R* und Säureorange, so ergibt sich:

$C_6H_4(SO_3Na)—N=N—C_{10}H_6(OH)_\alpha$	$C_6H_4(SO_3Na)—N=N—C_{10}H_6(OH)_\beta$
Orange *R*	Säureorange
(Parazosulfobenzol — α-Naphtol)	(Parazosulfobenzol — β-Naphtol)

Betrachten wir daneben einen Farbstoff, den ich α-Naphtolroth nennen will und den ich Herrn Dr. J. Walter verdanke. Er ist aus α-Diazonaphtalin (durch Diazotiren von α-Naphtylamin) und Combiniren mit α-Naphtol hergestellt. Seine Formel ist:

$$_\alpha C_{10}H_7—N=N—C_{10}H_6\cdot(OH)_\alpha$$

α-Naphtolroth

(Oxyazonaphtalin).

Dieser Farbstoff ist also homolog dem oben erwähnten Farbstoff aus Diazobenzol. Er ist mehr violettroth und sensibilisirt das Bromsilber für Grün und Gelb (bei längerer Belichtung bis über *C*). Dieser Naphtalin-Farbstoff sensibilisirt weiter gegen Roth als der Benzolfarbstoff und ersterer wirkt auch quantitativ besser sensibilisirend als letzterer. Vor Congo oder Benzopurpurin weist er jedoch keine besonderen Vorzüge auf.

Induline.

Unter den Namen „Indulin" gelangen verschiedene blaue, grauviolett bis schwarz färbende Körper in den Handel, welche in ihrer Verwendung zum Färben, sowie in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten sich ähnlich verhalten. Sie sind zum Theil „alkohol-löslich", zum Theil „wasser-löslich"; die letzteren sind

meistens Natronsalze von Sulfosäuren der alkohollöslichen Induline, verändern sich mit Säuren sehr wenig, desgleichen sind sie gegen Alkalien ziemlich beständig; mit Ammoniak wird die blaue Farbe meistens mehr rothviolett. Im Absorptiometer aber lassen sich diese Farbstoffe unterscheiden[1] und die sensibilisirende Wirkung derselben auf Bromsilbergelatine ist bei gleichen Concentrationen charakteristisch verschieden, so dass man auch hierauf mit Hilfe des Spectrographen eine Classificirung der Induline gründen könnte, wenn nicht die deutliche Form der Maximalwirkungen mit wechselnder Concentration schwanken würde.

Die alkohollöslichen Induline vertragen kein Ammoniak. Ich verwende dieselben als Bad für die Bromsilberplatten, indem ich 1 Theil Farbstoff in 400 Theile Alkohol löse und davon 5 bis 12 CC. zu 100 Wasser hinzufüge. In derselben Concentration stelle ich die rein wässerigen Lösungen der wasserlöslichen Induline her und füge zum Farbbad noch $^1/_2\%$ Salmiakgeist.

1. Indulin, welches kein deutliches Sensibilisirungsmaximum auf Bromsilber bewirkt. Hieher gehört ein wasserlösliches Indulin, welches ich durch Dr. Schuchardt aus Görlitz bezog und nach den Angaben der Fabrik, wo es dargestellt worden war, durch Schmelzen von Amidoazobenzol mit Anilin und Sulfonirung des erhaltenen Productes erzeugt wurde. Durch Mischen mit Rosanilinblau wird häufig für den Handel die blaugraue Farbe dieses Indulins mehr gebläut.

Dieser Farbstoff drückt die Totalempfindlichkeit des Bromsilbers gegen weisses Licht herab. Bei genügend reichlicher Belichtung im Spectrographen erscheint jedoch neben dem normalen Spectrumbild eine schwach gesteigerte Empfindlichkeit für die Strahlen von *E* bis *A*.[2] Hinter einem Chrysoïdinschirm kommen die Fraunhofer'schen Linien in der Spectrumphoto-

---

[1] Die Unterscheidung der Induline nach ihrem Absorptionsspectrum ist nach meinen Untersuchungen eine auffallende. Sobald mein Beobachtungsmateriale genügend zahlreich geworden ist, um darauf allgemeine Schlussfolgerungen zu basiren, werde ich genauere Angaben folgen lassen.

[2] Die Wirkung des Sensibilisators nimmt gegen das rothe Ende des Spectrums ab. Zuweilen beobachtete ich ein kaum merkliches, sehr undeutliches Maximum der Sensibilisirung im Grün.

graphie sehr scharf zum Vorschein. Ich wendete den Farbstoff als Bad in der Concentration 1:4000 bis 1:10000 an. Ammoniakzusatz ist günstig.

2. Bleu Coupier und ähnliche Handelssorten von Indulin, welche nach den Nitrobenzol-Verfahren hergestellt sind; mit einem deutlichen Sensibilisirungsmaximum im Orange.

Bleu Coupier ist ein Indulin (Nigrosin, Violanilin), welches durch Erhitzen von Nitrobenzol und salzsaurem Anilin (unter Zusatz von etwas Eisen, Chloreisen oder Chlorzinn) hergestellt wird.

Schon im Jahre 1884 beschrieb ich die Wirkung dieses Farbstoffes mit folgenden Worten: „Bleu Coupier bewirkt eine Sensibilisirung für die weniger brechbaren Strahlen, welche dadurch bemerkenswerth ist, dass sich zwei Maxima geltend machen: Eines im Grün, das andere im Orange bei $D^1/_2$ C.“[1]

Wird dieser Farbstoff als wässeriges Bad (2 bis 6 CC. einer Lösung 1:400 auf 100 CC. Wasser nebst $^1/_2$ bis 1% Ätzammoniak) angewendet, so tritt das Maximum im Orange stärker hervor (die Mitte des Maximum auf dem photographischen Spectrumbilde liegt bei $\lambda = 623$ Mm. Welllänge). Jedoch ist eine schwache sensibilisirende Wirkung für die gesammten weniger brechbaren Strahlen bis über *A*) bemerkbar, was besonders bei Anwendung gelber Schirme (z. B. Chrysoïdin-Lösung) hervortritt; die Partie von *D* bis *C* (oder *B*) prägt sich besonders deutlich aus, dagegen ist die Wirkung im äusseren Roth schwächer (die Wirkung dieses Farbstoffes bei kürzerer und längerer Belichtung zeigt Curve III). Natürlich verhalten sich andere Handelssorten des nach dem „Nitrobenzolverfahren“ hergestellten Indulin im Spectrographen ganz analog. Immer tritt das charakteristische Maximum zwischen *C* und *D* auf.[2]

Ich verdanke eine andere Sorte eines Violanilin der Freundlichkeit des Herrn Dr. Kalle in Bieberich. Das Präparat war hergestellt durch Einwirkung von Nitrobenzol, Anilin, salzsauerem Anilin und Eisenchlorür oder Zinnchlorür. Das entstehende

[1] Über das Verhalten der Haloïdverbindungen des Silbers etc. Sitzber. d. kais. Akademie d. Wissensch. II. Abth. Bd. 90. Dec.-Heft 1884.

[2] Bei reichlicher Belichtung verbreitet sich das Maximum und verschwimmt mit dem Maximum im Grün.

Spiritus-Nigrosin wurde sulfonirt und je nach der gewünschten Blaustich-Nuance mit Abfalls-Anilinblau gebläut (welches bei der Blaufabrication in dem überschüssigem salzsauren Anilin gelöst bleibt, mit viel Wasser gefällt und sulfonirt wird); es liegt in diesem Fall also ein Farbstoffgemenge vor. Im Übrigen ist die Beschreibung der sensibilisirenden Wirkung dieses Farbstoffes durch meine frühere Beschreibung des Bleu Coupier vorweggenommen.

Nigrosine (wasserlöslich) aus der Anilinfarbenfabrik der „Société anonyme des matières colorantes" in Paris (Depot bei W. Neuber in Wien) verhält sich ähnlich den beschriebenen Farbstoffen.

3. Indulin aus Nitrophenol und salzsaurem Anilin, von Dr. Joh. Walter dargestellt, ist ein in Alkohol löslicher Farbstoff, welcher als Bad von 10 bis 12 CC. der Alkohol-Lösung (1 : 400) und 100 CC. Wasser angewendet wurde. Dieser Farbstoff vermindert die Gesammtempfindlichkeit des Bromsilbers, gibt aber bei genügend langer Belichtung eine schwache Wirkung vom Grün bis ins äusserste Both. Bei dieser Sorte bemerkt man jedoch eine schwache Steigerung dieser sensibilisirenden Wirkung gegen das rothe Ende (*a* bis *A*), während die sub I beschriebene Indulinsorte dem Bromsilber eine gegen das rothe Ende abnehmende Empfindlichkeit ertheilt.

4. Echtblau aus der Anilinfarbenfabrik von Meister, Lucius und Brünnig in Höchst a. M. gehört (nach einer freundlichen Mittheilung der Direction der genannten Fabrik) gleichfalls zu den Indulinen. Es kommt „wasserlöslich" und „spirituslöslich" in den Handel, in je zweierlei Nüancen (Echtblau *R* und 3*R*). Das wasserlösliche Echtblau enthält die sulfosauren Salze des Farbstoffes, sie zersetzen sich nicht mit Ammoniak, sondern werden bloss mehr roth violett. Die alkohollöslichen Sorten trüben sich bald mit Ammoniak und scheiden Flocken aus. Die wässerig-amoniakalischen Lösungen von Echtblau sensibilisiren für Grün bis Gelb. Das breite (nicht immer deutliche) Maximum der Sensibilisirung liegt zwischen *E* und *D*. Eine schwache Wirkung erstreckt sich (immer schwächer werdend) bis ins Roth.

Ähnlich verhält sich „wasserlösliches Induline *B*" aus der französischen Anilinfarbenfabrik der Société anonyme" (bezogen

durch W. Neuber, Wien). Neben der Sensibilisirung im Grün, tritt hiemit ein schwächeres undeutliches Maximum im Orange, ($D^1/_2$ C) auf (Curve V.) Das deutliche Maximum im Orange, welches Bleu Coupier charakterisirt, fehlt bei diesen Indulinesorten. Das „Induline B“ scheint jedoch sozusagen der Übergang zwischen „Echtblau“ und „Bleu Coupier“ zu sein.

Galleïn.

Das Galleïn, welches durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Pyrogallol erhalten wird, und als violetter Farbstoff in den Handel kommt ist ein guter Sensibilisator für Grün und Gelb (bis Orange). Man kann ihn in heissem Alkohol (1 : 1000) auflösen und dann zu 100 CC. Wasser 2 bis 10 CC. dieser Lösung hinzufügen, nebst etwas Ammoniak. Die violettrothe Lösung, welche sehr unbeständig ist, dient zum Baden von Bromsilbergelatineplatten. Diese zeigen dann schon bei kurzer Belichtung ein kräftiges Maximum der Sensibilisirung zwisch E und D und bei längerer Belichtung erstreckt sich die Wirkung schwächer bis C (s. Curve IV). Mit kohlensaurem Ammoniak, Natriumbicarbonat etc. wird die Galleïnlösung mehr kirschroth, tingirt besser, kann verdünnter angewendet werden und wirkt nicht unähnlich der vorigen Lösung; jedoch tritt das Maximum im Grün schmäler und schwächer, als bei Anwendung der ammoniakalischen Lösung hervor. Leider sind die alkalischen Galleïnpräparate unbeständig.

Verschiedene grüne Farben.

Einige grüne Farben, welche nicht in den Handel kommen, und mir von Herrn Dr. Joh. Walter freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, sensibilisirten das Bromsilber für Roth. Das „Grün aus Toluylaldehyd und Dimethylanilin“ (Concentration 1: 13000 nebst etwas Ammoniak) gab bei 30 bis 150 Secunden Belichtung ein starkes, schmales Sensibilirungsmaximum bei C—B. Ähnlich verhielt sich „Grün aus Methylsalicylaldehyd und Dimethylanilin.“ — Eine ganz schwache Wirkung äusserte „Grün aus Benzaldehyd und Methylamylanilin“, welches der Gesammtempfindlichkeit sehr

schadete, desgleichen „Grün aus Methyldiphenylamin und Benzoltrichlorid.“ In der Anwendung dieser Farbstoffe als Sensibilisatoren ersehe ich keine solchen Vortheile, dass ihre Anwendung zu empfehlen wäre.

Verschiedene orangerothe und orangegelbe Farbstoffe.

Von der grossen Anzahl der orangefarbigen Pigmente, welche ich spectrographisch auf ihr Sensibilisirungsvermögen untersuchte, übte ein grosser Theil eine schwache, jedoch immerhin erkennbare Wirkung auf die Steigerung der photographischen Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine für Grün. Oft liess sich nur eine mässige Verlängerung des photographischen Spectrumbildes gegen Grün erkennen, mitunter trat ein mehr oder weniger deutliches Maximum der Sensibilisirung zwischen *E* und *D* auf.

Ich begnüge mich, die schwachen Grün-Sensibilisatoren einfach aufzuzählen: Binitrofluorescein, Tetranitrofluorescein, Chlornaphtalinsäure,[1] Nitrobenzylfluorescein.[2] Monobromfluorescein wirkt viel schlechter als Tetrabromfluorescein (d. i. Eosin).

Verschiedene orangegelbe oder orangerothe Farbstoffe zeigten als Zusatz zu der Bromsilbergelatine geringe Wirkung z. B. Toluidinsulfosäure diazotirt mit β-Naphtol, dasselbe mit α-Naphtol, Sulfanilsäure mit α-Naphtylamin; ferner Chrysoïdine aus: *m*-Phenylendiamin + *o*-Toluidin, *m*-Amidobenzoesäure diazotirt + Resorcin, *m*-Toluylendiamin + *o*-Toluidin. Etwas besser verhielt sich das Orange aus Diazoparanitrobenzol und Resorcin, welches ein schwaches Sensibilisirungsmaximum zwischen $E^1/_2 D$ bewirkte, ohne jedoch die Eosinfarben an sensibilisirender Wirkung irgendwie zu erreichen.

Diazoresorufin.

Dieser rothe, schön fluorescirende Farbstoff äussert eine sensibilisirende Wirkung für Grün, Gelb und bei längerer Wir-

[1] Nach Fehling's Neuem Handwörterbuch der Chemie. Bd. 4. S. 635 dargestellt.

[2] Wirkt nicht besser, sondern schwächer als Benzylfluorescein (das Chrysolin [Monnet] des Handels).

kung bis Orange. Diese Eigenschaft hat Dr. Mallmann und Scolik beim Photographiren von Farbentafeln bemerkt. Spectrographisch war der Farbstoff noch nicht untersucht. Ich wendete ihn als Bad 1 : 15000 bis 1 : 20000 nebst geringem Ammoniakzusatz an. Die damit gefärbte Bromsilbergelatine ist empfindlich von *E* bis $D^3/_4 C$; dieses deutliche Band der Sensibilisirung lässt in der Regel zwei Maxima deutlich erkennen: Eines im Grün ($\lambda = 560$), das andere im Orange ($\lambda = 614$). Bei längerer Belichtung schliesst sich daran eine schwächere Wirkung bis gegen *B*.

Die Ähnlichkeit der Sensibilisirung mit der Absorption dieses Farbstoffes, bei welche letzterer auch zwei Streifen im Grün und Gelb auftreten sind beachtenswerth. (Vergl. weiter unten.)

Ferner ist der Umstand interessant, dass Bleu Coupier eine ähnliche Wirkung auf Bromsilbergelatine äussert. Bei flüchtiger Betrachtung sind die Spectrumbilder auf Bromsilber, welches mit Diazoresorufin gefärbt ist, und solchem, welches mit Bleu Coupier gefärbt ist, unter Umständen sehr ähnlich; jedoch gelingt bei etwas sorgfältigerer Untersuchung immer deren Unterscheidung. (Siehe unten.)

Azoblau.

Unter dem Namen Azoblau kommen die verschiedenartigsten Farben in den Handel, welche in der Darstellung, Zusammensetzung und den Eigenschaften nicht die geringste Ähnlichkeit haben.

Azoblau aus der Farbenfabrik in Eberfeld ist ein violetter Farbstoff, welcher durch Einwirkung von Tetrazoditolyl auf α-Naphtolsulfosäure dargestellt wird. (Siehe oben.) Mit Ammoniak wird er mehr röthlich; er wirkt aber auch ohne Ammoniak sensibilisirend. dieses Azoblau steigert die Empfindlichkeit für Grün und Gelb; bei längerer Belichtung erstreckt sich die Wirkung bis ins Roth.

Azoblau nach Nietzky wirkt auf Bromsilber ähnlich[1] und scheint mir keine besonderen Vortheile als Sensibilisator zu besitzen.

[1] Über die Darstellung dieses Farbstoffes, welcher sich nicht im Handel befindet, s. Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft. 17. Jahrgang, S. 344.

Azoblau aus der Farbenfabrik von Meister, Lucius und Brünning erhöht die relative Empfindlichkeit für Grün und Gelb, weniger für Roth.

Es würde zu viel Raum in Anspruch nehmen, die kleinen Verschiedenheiten im Verhalten der mit den verschiedenen Azoblau-Sorten gefärbten Bromsilbergelatine gegenüber dem Sonnenspectrum zu erörtern, da kein besonderes theoretisches oder praktisches Interesse hiebei vorliegt.

Indophenol, Anthracenblau, Naphtolgrün.

Diese Farbstoffe sind mehr oder weniger schwache Sensibilisatoren für die weniger brechbaren Strahlen. Indophenol wirkt im Vergleich mit Bleu Coupier und Cyanin sehr schlecht. Naphtolgrün (aus der Anilinfarbenfabrik von Herrn Gans in Frankfurt a. M.) zeigt ebensowenig wie Indophenol eine kräftige Sensibilisirung. Anthracenblau (mit Ammoniak) gibt eine etwas bessere Wirkung im Roth.

Über die Einwirkung von Bromkalium auf gefärbtes (sensibilisirtes) Bromsilber.

Bekanntlich verzögert die Anwesenheit von Bromkalium oder einem anderen löslichen Bromid in photographischen Bromsilberschichten die Entstehung des Lichtbildes, begünstigt aber die Reinheit und Klarheit des Bildes auf Kosten der Lichtempfindlichkeit. Reine Bromsilbergelatine (ohne Farbstoffzusatz) wird insbesondere in der Empfindlichkeit gegen jene Lichtstrahlen geschädigt, gegen welche es an und für sich weniger lichtempfindlich ist, d. i. gegen die weniger brechbaren Strahlen (Grün, Gelb, Roth) und die äusseren ultravioletten Strahlen: Das Spectrumbild erscheint demzufolge beiderseits verkürzt und die Maximalwirkungen treten besonders deutlich hervor.

Ganz ähnlich verhält sich Bromsilber, welches mit Farbstoffen sensibilisirt ist. Fügt man den Farbstoffbädern (Eosin, Erythrosin, Cyanin etc.) eine kleine Menge Bromkalium zu, badet die Bromsilberplatten und prüft sie dann im Spectrographen auf ihre Farbenempfindlichkeit, so bemerkt man, dass die sensibilisirende photographische Wirkung vermindert wurde. Immer werden die Stellen der schwächsten Wirkung zuerst geschädigt, z. B. wird

die Minimumwirkung bei Cyaninplatten bei *E* im Grün, welche die Maximalwirkungen im Blau und Orange verbindet zuerst unterdrückt. Dadurch werden die Sensibilirungsmaxima in schmälere, kräftigere Streifen aufgelöst, welche präciser hervortreten. Schon 1 bis 2 Tropfen Bromkaliumlösung auf 100 CC. des Farbstoffbades, worin die Bromsilbergelatineplatten gebadet werden, üben einen merklichen Einfluss aus; ein so geringer Zusatz kann mitunter bei schleierigen Platten von Vortheil sein. Wo es sich aber um möglichst vollständige Wiedergabe auch ganz schwacher Lichtwirkungen handelt, soll kein Bromkalium hinzugefügt werden.

Es ist noch zu erwähnen, dass das Bromkalium stets die Reduction des Bromsilbers erschwert; und zwar sowohl die Reduction durch das Licht als durch den Entwickler. Deshalb wirkt er auch verzögernd, wenn dem Pyrogallus-Entwickler oder Eisenoxalal-Entwickler hinzugefügt wird. Beim Photographiren sehr intensiver Lichtquellen ist dieser Zusatz von Vortheil.

Über den Zusammenhang der Absorption der Farbstoffe und deren photographischer sensibilisirender Wirkung.

In einer früheren Abhandlung[1] hatte ich den Zusammenhang der Absorption der Farstoffe mit dem Sensibilisirungsmaximum auf Bromsilber erörtert, die Wellenlänge der am stärksten absorbirten Lichtstrahlen in gefärbten Gelatinefolien und anderseits die Wellenlänge der am stärksten in der Region der Sensibilisirung photographisch wirksamen Strahlen angegeben und die Verschiebung des Sensibilisirungsmaximum gegen Roth zu mit thunlicher Genauigkeit bestimmt.

Ich untersuchte noch einige andere Farbstoffe, welche ausgeprägte Sensibilisirungsmaxima auf Bromsilbergelatine bewirkten, in derselben Richtung. Namentlich bei Bleu Coupier und Diazoresorufin, welche zwei Absorptionsbänder zeigen, finden sich zwei mehr oder weniger deutliche Sensibilisirungsbänder im Spectrumbilde auf der damit gefärbten Bromsilbergelatine wieder und jedes derselben ist nach der schon in der früheren Abhandlung erwähnten Regel gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums verschoben.

[1] Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf Bromsilber. (Sitzber. der kais. Akad. der Wissensch. Wien. Band XCII. Dec.-Heft 1885.

	Mitte des Maximums der Absorption des Farbstoffes in gefärbten Gelatinefolien	Mitte des Maximums der photographischen Sensibilisirung auf der gefärbten Bromsilbergelatine	Differenz des Absorptionsmaximums in der Gelatine und des Sensibilisirungsmaximums des gefärbten Bromsilbers
	in Milliontel Millimeter Wellenlänge		
Bleu Coupier	Gibt zwei Absorptionsbänder. 1. Ein kräftiges im Orangeroth bei $\lambda = 586$. 2. Ein schwächeres im Grün.	Gibt zwei Sensibilisirungsbänder. 1. Eines im Orangeroth bei $\lambda = 623$ und 2. ein schwächeres breites Sensibilisirungsband im Grün.	$d = 37$ Mill. Mm.
Diazoresorufin	Gibt zwei Absorptionsbänder. 1. Eines im Orangegelb bei $\lambda = 589$ und 2. eines im Grün bei $\lambda = 544$.	Gibt zwei Sensibilisirungsbänder. 1. Im Orange bei $\lambda = 614$ und 2. im Grün bei $\lambda = 560$.	$d_1 = 25$ Mill. Mm. $d_2 = 16$ Mill. Mm.
Grün aus Methylsalicylaldehyd und Dimethylanilin	Ein Absorptionsband im Roth bei $\lambda = 633$.	Ein Sensibilisirungsband im Roth bei $\lambda = 660$.	$d = 27$.
Orseilline	Breites kräftiges Absorptionsband im Grün und Gelbgrün; anschliessend eine schwache Absorption bis gegen Roth; ungefähr bei $\lambda = 580—590$.	Breites Sensibilisirungsband; kräftig von Grün bis Gelb. Grenzt gegen Roth ungefähr $\lambda—613$.	$d = 23$ bis 33 (? unsicher).

Diese Ergebnisse zeigen also, dass die genannten Farbstoffe nach denselben Verhältnissen das Bromsilber für die weniger brechbaren Strahlen sensibilisiren, wie die von mir im vorigen Jahre untersuchten. Auch die Verschiebung der Sensibilisirungsmaxima, welche mit der Absorption correspondiren, bewegt sich in denselben Grenzen, wie ich damals angegeben habe.

Man bemerkt sowohl bei Bleu Coupier als Diazoresorufin zwei mehr oder weniger deutliche Maxima im Orange und im Grün und daran anschliessend eine schwächere Wirkung bis ins Roth. Da das eine der so wirkenden Pigmente feurig roth, das andere unbestimmt blauviolett ist, so ist dies ein neuer Beweis für die (übrigens von Niemandem angefochtene) Behauptung, dass die physiologische Eigenfarbe eines Körpers unmittelbar mit den Sensibilisirungserscheinungen im Spectrum nichts gemein hat. In diesem Falle tritt auch der Zusammenhang der Sensibilisirung mit der Absorption wieder deutlich hervor, indem die beiden genannten Farbstoffe zwei Absorptionsbänder besitzen und dementsprechend zwei Sensibilisirungsmaxima geben. In jedem Falle tritt die Verschiebung der Sensibilisirung nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums auf und Bleu Coupier, dessen Absorptionstreifen weiter gegen Orange liegt, als der entsprechende des Diazoresorufin, bewirkt auch die Lage des Sensibilisirungsmaximums weiter gegen Orange. (Siehe weiter unten.) Daran lassen sich die Sensibilisirungs-Spectren beider Farbstoffe bei sorgfältigerer Untersuchung unterscheiden und ferner an der stärkeren Sensibilisirung, welche Bleu Coupier für die rothen Strahlen von $C—A$ erzeugt.

Es wäre noch eine andere Analogie der Sensibilisirungsstreifen mit den Absorptionsstreifen zu erwähnen. In beiden Fällen ändert sich die Breite und der Verlauf der Curve, welche die betreffende Wirkung ausdrückt, mit der Concentration.

Die meisten Sensibilisirungsstreifen der Farbstoffe auf Bromsilber treten bei sehr bedeutender Verdünnung (z. B. unter $\frac{1}{100.000}$) als schwache Schatten auf. Bei steigender Concentration werden die Sensibilisirungsstreifen kräftiger und erheben sich in der Regel zu einem mehr oder weniger deutlichen Maximum,

welches eine constante Lage im Spectrum hat. Bei noch stärkerer Concentration äussern die überschüssigen Farbstoffmengen eine schädliche Wirkung auf die quantitative Gesammtempfindlichkeit des gefärbten Bromsilbers und bei bedeutendem Farbstoffgehalt kann sogar (wie zuerst H. W. Vogel zeigte und ich vollinhaltlich bestätigen kann) die Empfindlichkeit sehr herabgedrückt werden; es treten Nebenerscheinungen auf, gewisse Spectralbezirke werden unterdrückt und der Effect des Farbstoffzusatzes kommt dem eines farbigen Schirmes nahe und wird noch verschlimmert durch den schädlichen Einfluss, den die meisten Farben (sowie zahlreiche andere Salze) auf die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers äussern, sobald ihre Quantität eine gewisse Grenze überschreitet, so dass die Sensibilisirungsbänder sogar wieder schmäler werden können.

Die Grenzen der Concentration, innerhalb welcher die Farbstoffe am günstigsten sensibilisirend wirken, ist je nach der Natur und tingirenden Kraft der Farbstoffe variabel. Bei Eosin ist die Wirkung bei grosser Verdünnung (ungefähr 1 : 30000 bis 1 : 50000) am besten; auch das stark tingirende Benzopurpurin und Congo muss verdünnt angewendet werden. Die Induline, sowie Coeruleïn kann ohne Schaden viel stärker angewendet werden und den besten Effect erzielt man sogar bei einer mehrmals stärkeren Concentration.

Für jeden Farbstoff muss die beste Concentration der Sensibilisirungsbäder experimentell ausgemittelt werden.

Verhalten von Bromsilbergelatine (ohne Farbstoffzusatz) gegen das Sonnenspectrum.

Es ist bekannt, dass Bromsilbergelatine für Ultraviolett, Violett und Blau höchst lichtempfindlich ist, dass aber von Blaugrün gegen Gelb und Roth die Lichtempfindlichkeit sehr stark abnimmt. In der Regel lässt sich auf gewöhnlichen (nicht mit Farbstoffen versetzten) Bromsilbergelatineplatten das Sonnenspectrum nicht über die Fraunhofer'sche Linie *C* deutlich photographiren. Es gelangt nämlich durch die mehrfache Reflexion von den Prismenflächen (in meinem Apparate von drei Prismen) solche Massen diffusses Licht in den Apparat, dass man bei längerer Belichtung eine gleichmässige Schwärzung der ganzen

Bildfläche erhält. Man kann also nicht so lange Zeit belichten, bis das Orange und Roth kräftig genug gewirkt haben, da früher das diffuse weisse (resp. das sehr wirksame blaue) Licht eine totale Zersetzung bewirken. Schliesst man jedoch die Hauptmassen von blauen und violetten Strahlen aus, indem man vor dem Spalt des Spectralapparates gelbe oder rothe Gläser anbringt, so erhält man gute photographische Spectrumbilder, welche bis ins Roth hineinreichen; ja Draper konnte hinter rothen Gläsern auf Bromsilbergelatine, welche keinen Farbstoff als Sensibilisator enthielt, sogar das Infraroth photographiren.

Ich fand Chrysoïdinschirme als sehr gut geeignet, das Blau zu unterdrücken. Eine alkoholische (oder wässerige) Lösung, 1 auf 10000 bis 16000 in einer Wanne von 11 Mm. (unmittelbar vor dem Spalte) unterdrückt die Strahlen von *F* bis *G*; in grösserer Concentration sogar von *E* bis nahe zu *H*. Von *E* an geht das Licht wenig geschwächt bis zum äussersten Roth durch; desgleichen wird das Ultraviolett nur schwach gedämpft.

Hinter gelben Schirmen lässt sich die Lichtempfindlichkeit der Bromsilbergelatine bis ins Roth leicht verfolgen. Die mit geeigneten Farbstoffen sensibilisirten Platten sind jedoch an Lichtempfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen den gewöhnlichen Platten weitaus überlegen.

Zur Kenntniss des Claus'schen Dichinolins.

Von G. Jellinek.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Mit dem Namen Dichinolin bezeichnet Ad. Claus[1] eine Verbindung, welche er durch die Einwirkung von Anilin auf salzsaures Chinolin erhalten hat. Dieselbe ist nach seiner Ansicht identisch mit jener Base, welche Williams[2] aus Chinolin mittelst Natriums dargestellt hat und demnach nach der Formel $C_{18}H_{14}N_2$ zusammengesetzt.

Später veröffentlicht A. du Mesnil[3] eine längere Abhandlung über diese aus Anilin und salzsaurem Chinolin gewonnene Substanz, in welcher er die angegebene Formel durch die Untersuchung einer Anzahl von Verbindungen feststellt und durch die Oxydation, bei welcher er eine Dipyridintetracarbonsäure ($C_{14}H_{10}N_2O_8$) erhielt, den Nachweis liefert, dass die Condensation der beiden Chinolinkerne im Pyridinring erfolgt. Hingegen zieht du Mesnil die Behauptung, dass das Claus'sche Dichinolin mit der aus Chinolin und Natrium entstehenden Verbindung identisch ist, zurück, da in einer von Weidel[4] veröffentlichten Untersuchung der Nachweis erbracht ist, dass letztere Substanz die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}N_2$ besitzt. Die Beschreibung, die Claus sowohl als auch du Mesnil von ihrem Präparate geben, erinnert in der That an jene, welche Weidel von seinem ungereinigten α Dichinolin gibt. Es schien nicht ganz unmöglich, dass das Claus'sche Dichinolin auch nach der Formel $C_{18}H_{12}N_2$ zusammengesetzt sei, und deswegen habe ich

---

1 Berl. Ber. XIV. 1939.

2 Chem. News. 43, 145.

3 Inaugural-Dissertation Freiburg i. B. 1882.

4 Monatsheft für Chemie II. 491.

es unternommen, eine grössere Quantität desselben herzustellen, um die Richtigkeit der von Claus und du Mesnil angegebenen Formel zu prüfen.

Zunächst habe ich die Base conform den Angaben von Claus und du Mesnil dargestellt und bin in gar keiner Weise von den gegebenen Vorschriften abgewichen, habe auch wirklich nach dem fractionirten Fällen eine Base gewonnen, die einen Schmelzpunkt von circa 120° zeigte und alle die äusseren Eigenschaften, die Claus und du Mesnil angeben, besass.

Eine genauere Betrachtung dieses Körpers liess dessen Homogenität ausserordentlich fraglich erscheinen. Ich sah mich daher veranlasst, trotz der unzweifelhaft eintretenden Verluste eine Reinigung des Körpers vorzunehmen. In der That habe ich sowohl durch oftmaliges Umkrystallisiren der Base aus Alkohol und Xylol, als auch durch Abscheidung derselben aus dem zu wiederholten Malen aus Wasser umkrystallisirten salzsauren Salze eine beträchtliche Erhöhung des Schmelzpunktes erzielt, wobei sich gleichzeitig die Luftempfindlichkeit der Verbindung stetig verminderte; die so gereinigte Base ist destillationsfähig und erstarrt krystallinisch, welch' letztere Eigenschaft bei unreineren Partien nicht zu beobachten ist. Wird das Umkrystallisiren so lange fortgesetzt, bis keine Veränderung des Schmelzpunktes mehr wahrnehmbar ist, dann kann man an der Substanz auch fast keine jener Eigenschaften finden, welche Claus und du Mesnil ihr beilegen.

Die vollständig reine Verbindung, die, wie ich gleich vorausschicken will, nicht die Zusammensetzung eines Dichinolins ($C_{18}H_{14}N_2$) besitzt, sondern als Amidophenylchinolin ($C_{15}H_{12}N_2$) anzusprechen ist, stellt ein Aggregat von matten, gelblichweissen Nadeln dar, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind, dagegen leicht von Benzol, Xylol, Äther, Alkohol, Chloroform aufgenommen werden. Lösungen der Base in diesen Körpern scheiden sie in schön kystallisirten Drusen ab (bei dem nicht genügend gereinigten Präparat zeigt sich die von Claus und du Mesnil angegebene Eigenschaft, nämlich eine Abscheidung desselben aus den erwähnten Lösungen in Form eines Firnisses). Die Substanz ist in nicht unerheblicher Quantität in siedendem Wasser löslich. Aus dieser Lösung kann die Base in besonders reiner

Form erhalten werden, und zwar scheidet sie sich beim Erkalten der ersteren in haarfeinen, verfilzten, farblosen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt der vollständig reinen Verbindung liegt bei 136½° C. (uncorr.). Über diese Temperatur erhitzt verflüchtigt sich die Base ohne Zersetzung zu erleiden.

Die Analyse der getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·2332 Grm. Substanz gaben 0·7014 Grm. Kohlensäure und 0·1182 Grm. Wasser.

II. 0·2342 Grm. Substanz gaben 0·7034 Grm. Kohlensäure und 0·1170 Grm. Wasser.

III. 0·1473 Grm. Substanz gaben 16·9 C. C. Stickstoff bei 16·8° C. und 744·5 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III
C	82·02%	81·91%	—
H	5·63%	5·55%	—
N	—	—	13·05%

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{15}H_{12}N_2$, die Werthe verlangt, welche eine wesentliche Differenz im Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt gegen die Claus'sche Formel zeigen, wie die folgende Zusammenstellung ausweist:

	$C_{15}H_{12}N_2$	$C_{18}H_{14}N_2$	Gefunden im Mittel
C	81·82%	83·72%	81·96%
H	5·45%	5·42%	5·59%
N	12·73%	10·86%	13·05%

Die Richtigkeit der gegebenen Formel habe ich durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt. Dieselbe wurde nach der bekannten von Victor Meyer[1] angegebenen Methode ausgeführt.

Die Resultate waren:

Gewicht der Substanz (S) — 0·0587 Grm.

Temperatur des Wassers im Cylinder (t) — 25·5° C.

Reducirter Barometerstand (B) — 747·7 Mm.

Gemessenes Luftvolumen (V) — 6·8 C. C.

---

[1] Berl. Ber. XI. 2256.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Dampfdichte (d) nach den von V. Meyer gegebenen Formeln:[1]

	Berechnet
$d = 7 \cdot 67$	$d = 7 \cdot 62$

Das dieser Dampfdichte entsprechende Molekulargewicht beträgt:

	$C_{15}H_{12}N_2$	$C_{18}H_{14}M_2$
$M = 221 \cdot 8$	$M = 220$	$M = 258$

Nach den Analysen und der Dampfdichte ist die durch die Einwirkung von Anilin auf salzsaures Chinolin entstehende Base als nach der Formel $C_{15}H_{12}N_2$ zusammengesetzt zu betrachten und dürfte wohl als ein Amidophenylchinolin anzusprechen sein. Für diese Zusammensetzung spricht denn auch diejenige des salzsauren Salzes und der Additionsverbindung mit Jodmethyl.

Salzsaures Amidophenylchinolin.

Reines Amidophenylchinolin färbt sich beim Zusammenbringen mit concentrirter Salzsäure vorübergehend röthlichgelb und löst sich beim Erwärmen in der Säure auf. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten derselben farblose Krystalldrusen ab, welche aus äusserst feinen Nadeln bestehen, die einen schwachen Seidenglanz besitzen. Die Verbindung wird durch Wasser, offenbar weil dasselbe eine partielle Zersetzung bewirkt, gelblichroth gefärbt; ebenso tritt auch eine Verfärbung bei längerem Liegen an der Luft ein in Folge der Anziehung von Feuchtigkeit durch die äusserst hygroskopische Verbindung.

Die Chlorbestimmung der bei 100° getrockneten Verbindung lieferte Werthe, welche beweisen, dass das Amidophenylchinolin sich mit 2 Molekülen Salzsäure verbindet.

0·28 Grm. Substanz ergaben 0·2743 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	$C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl$	$C_{18}H_{14}N_2 + 2HCl$
Cl . . . . . 24·21%	24·23%	21·45%

[1] Berl. Ber. XI. 2252.

Das Amidophenylchinolin scheint auch eine Verbindung mit einem Molekül Salzsäure einzugehen, welche eine rothgelbe Farbe besitzt.

Platindoppelverbindung des Amidophenylchinolins.

Wird die siedend heisse Lösung des Amidophenylchinolins in concentrirter Salzsäure mit concentrirter Platinchloridsolution versetzt, so scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit ein prächtig krystallisirtes Platindoppelsalz ab. Die Krystalle werden durch Absaugen von der Lauge getrennt und durch Waschen mit concentrirter Salzsäure vom Überschuss des Platinchlorides befreit.

Die Verbindung stellt nach dem Trocknen ein Aggregat von schwach glänzenden isobellgelben Krystallplättchen dar, die durch Wasser zersetzt werden.

Die Clor- und Platinbestimmung der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3114 Grm. Substanz gaben 0·4196 Chlorsilber.
II. 0·4480 „ „ „ 0·1362 Platin.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$	$C_{18}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$
Cl.....	33·33%	—	33·84%	31·83%
Pt.....	—	30·40%	30·88%	29·15%

Jodmethyl-Additionsproduct des Amidophenylchinolins.

Diese Verbindung erhielt ich durch mehrstündiges Erhitzen von Amidophenylchinolin mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Glasrohre bei 100° C. Die Reinigung erfolgte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol.

Die so gereinigte Verbindung bildet ein Aggregat von rothgelben mikroskopischen Nadeln; dieselbe ist im Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol und schmilzt unter allmähliger Zersetzung gegen 220°.

Aus den bei der Jodbestimmung erhaltenen Zahlen geht hervor, dass das Molekül des Amidophenylchinolins sich mit einem Molekül Jodmethyl verbindet.

0·2561 Grm. Substanz gaben 0·1635 Jodsilber.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{12}N_2+JCH_3$	$C_{18}H_{14}N_2+JCH_3$
J.....	34·50%	34·89	31·67

Das Amidophenylchinolin, welches durch die Einwirkung von Anilin auf salzsaures Chinolin gebildet wird, ist nicht identisch mit jenem Amidophenylchinolin, welches von W. v. Miller und F. Kinkelin[1] aus dem Phenylchinolin dargestellt wurde und als Metaamidophenylchinolin erkannt worden ist, denn diese Verbindung schmilzt bei 120°, während die von mir dargestellte sich erst bei 136½° C. verflüssigt, ferner scheidet sich das Platindoppelsalz ersterer Substanz als harziger Niederschlag ab, der erst bei längerem Erhitzen krystallinisch wird, während das Platindoppelsalz der letzteren sich gleich in prächtig krystallisirten Blättchen ausscheidet.

Um zu erfahren, in welcher Weise die Vereinigung des Chinolin- und Phenylaminrestes erfolgt ist, habe ich Oxydationsversuche ausgeführt. Dieselben waren zwar schon viel früher von Claus und du Mesnil angestellt. Diese beiden Forscher haben geglaubt, hiebei eine Dipyridintetracarbonsäure erhalten zu haben. Wie ich jedoch im Vorstehenden gezeigt habe, besitzt das Reactionsproduct zwischen Anilin und salzsaurem Chinolin nicht die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_2$, sondern die Formel $C_{15}H_{12}N_2$, aus welcher aber ein Dipyridii- oder Dipyridinderivat bei der Oxydation wohl nicht zu erwarten ist. Schon aus diesem Grunde erschien es mir nothwendig, die betreffenden Versuche zu wiederholen.

In der That hat es sich gezeigt, dass bei der Oxydation des Amidophenylchinolins mit übermangansaurem Kali weder eine Dipyridil- noch eine Dipyridincarbonsäure entsteht, sondern, dass hierbei drei Säuren erzeugt werden, welche, so lange sie nicht getrennt sind, die äusseren Eigenschaften des Oxydationsproductes besitzen, welches du Mesnil beschreibt.

---

[1] Berl. Ber. XVIII. 1904.

Die eine der gebildeten Säuren ist im Wasser fast unlöslich, hingegen wird sie von Äther aufgenommen; sie ist auch in Wasser, welches mit Mineralsäuren angesäuert ist, löslich.

Die beiden anderen Säuren sind in heissem Wasser, so wie verdünnter Salzsäure löslich und können, weil die eine in diesen Lösungsmitteln etwas leichter löslich ist als die andere, durch fractionirte Krystallisation getrennt werden. Die beiden Säuren sind ausgezeichnet durch eine rothe Reaction, welche sie mit Eisenvitriollösung geben und durch die Eigenschaft, dass sie beim Erhitzen mit Kalk reichlich Pyridin liefern.

Die eine der beiden Säuren ist höchst wahrscheinlicher Weise Chinolinsäure, da Schmelzpunkt (224°) und Eigenschaften übereinstimmen.

Leider hat mir die Quantität der Säure, welche ich nach dem Reinigen erübrigte, nicht erlaubt, eine Verbrennung auszuführen.

Die Ausbeute an dem Säuregemisch bei der Oxydation ist wie auch du Mesnil beobachtete, eine geringe und die Trennung schmälerte die Ausbeute derart, dass eine nähere Untersuchung nicht vorgenommen werden konnte. Spätere Versuche müssten hier anknüpfen, und durch diese würde dann auch die Constitution des Amidophenylchinolins endgiltig festgestellt werden können.

Die Darstellung des Amidophenylchinolin nach der von Claus und du Mesnil angegebenen Methode ist mit grossen Schwierigkeiten, bedeutendem Zeit- und Substanzverlust verbunden, letzterer hervorgehend aus dem Umstande, dass bei der von Claus und du Mesnil vorgenommenen Trennung der Base von dem gleichzeitig mit ihr sich bildenden Harze durch fractionirte Fällung, durch die ausfallenden Harzmassen bedeutende Mengen der Base mitgerissen werden. Ich beobachtete nun, dass die Eigenschaft des Amidophenylchinolins, sich in heissem Wasser zu lösen, in vorzüglicher Weise ausgebeutet werden kann, um die Verbindung verhältnissmässig ausserordentlich rasch im reinsten Zustande zu erhalten.

Das nach dem Abtreiben der im Wasserdampfe flüchtigen Bestandtheile erhaltene braune Harz, aus dem Claus und

du Mesnil durch fractionirte Fällung die Base gewannen, wurde von mir mit grossen Wassermassen wiederholt ausgekocht, unter gleichzeitigem Durchleiten von überhitztem Wasserdampf, um das lästige Stossen zu verhindern, welches durch die am Boden des Gefässes sich ablagernden geschmolzenen Harzmassen verursacht wird. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich die Base in schneeweissen verfilzten Nadeln aus, die, weil noch nicht völlig rein, beim Trocknen gelblich werden. Die eingedampften Laugen enthalten etwas Harz und kaum nennenswerthe Quantitäten der Base. Durch noch einmaliges Umkrystallisiren der so gewonnenen Verbindung aus Wasser oder Xylol erhielt ich das Amidophenylchinolin in vollkommen reinem Zustande.

Über die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd.

Von Dr. **S. Zeisel.**

(Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Die vor einiger Zeit von Lieben und Zeisel[1] bewerkstelligte Synthese des Butyrchlorals aus α-Monochlor- und α-Crotonaldehyd hat die Frage angeregt, ob diese Verbindung auch aus Crotonaldehyd durch Einwirkung von Chlor entstehen könne und, wenn nicht, in welchem Sinne dieser Aldehyd durch Chlor überhaupt verändert würde.

Es war a priori anzunehmen, dass sich vorerst zwei Atome Chlor additionell mit einem Molekül Crotonaldehyd zu α-β-Dichlorbutyraldehyd vereinigen würden. In diesem sollte ein Wasserstoffatom durch Chlor substituirt werden. Es liess sich indess nicht vorhersehen, welche relative Stellung diesem zuletzt eingetretenen Chloratome im Moleküle zukommen würde. Je nachdem der Eintritt desselben in der α-, β- oder γ-Stellung oder endlich im Formyl selbst erfolgte, konnten entstehen $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$ Butyrchloral, $CH_3.CCl_2.CHCl.CHO$ oder $CH_2Cl.CHCl.CHCl.CHO$, zwei noch unbekannte Trichlorbutyraldehyde oder endlich $CH_3.CHCl.CHCl.COCl$ α-β-Dichlorbutyrylchlorid.

Nach den allerdings geringen Erfahrungen, welche über das Verhalten der Aldehyde der Fettreihe vorliegen, schien die zuletzt angeführte Möglichkeit am wenigsten wahrscheinlich.

Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche zeigen jedoch, dass die Einwirkung von Chlor auf Croton-

---

1 Monatshefte f. Chemie, 1883, 531.

aldehyd in Wirklichkeit keinen anderen als diesen am wenigsten erwarteten Verlauf nimmt.

Als ich Chlor in der Kälte und im Dunkeln auf Crotonaldehyd einwirken liess, konnte ich leicht constatiren, dass eine additionelle Vereinigung beider Substanzen stattgefunden. Es war keine Chlorwasserstoffentwicklung zu bemerken. Die Gewichtszunahme des Crotonaldehyds entsprach dem Verhältnisse: C_4H_6O zu Cl_2.

Die nun ohne Kühlung, zuletzt bei 100° fortgesetzte Einwirkung ergab eine Verbindung der Formel $C_4H_5Cl_3O$, also von derselben empirischen Zusammensetzung, wie sie dem Butyrchloral zukömmt. Dass in dieser Substanz das Chlorid der α-β-Dichlorbuttersäure vorlag, folgt mit genügender Evidenz aus ihrem Verhalten gegen Wasser und gegen Methylalkohol. Mit dem ersteren setzt sie sich in Chlorwasserstoff und Dichlorbuttersäure um, mit dem letzteren zu Salzsäure und Dichlorbuttersäuremethyläther. Die in dieser Dichlorbuttersäure enthaltenen zwei Chloratome können keine anderen sein als die zum Crotonaldehyd addirten; sie müssen sich daher in der α-β-Stellung befinden. Dies folgt auch daraus, dass es mir möglich war, die Dichlorbuttersäure in α- und β-Monochlorcrotonsäure überzuführen.

Der aus dem Crotonaldehyd entstandene α-β-Dichlorbutyraldehyd verhält sich demnach gegen Chlor analog dem Benzaldehyd. Hier wie dort tritt das Chlor ins Formyl leichter ein als in den mit diesem verbundenen Atomcomplex.

Der zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Crotonaldehyd war aus reinem Acetaldehyd vermittels Natriumacetat dargestellt. Er siedete zwischen 98° und 103° C.

In 38·6 Grm. desselben wurde mit Wasser gewaschenes und vermittelst Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas eingeleitet, bis die farblos gewordene, ursprünglich gelbe Flüssigkeit eben die Chlorfarbe anzunehmen begann. Der Crotonaldehyd wurde während dieser Operation mit Eis gekühlt und vor Licht geschützt. Das Chlor wurde vollständig absorbirt. Eine Entwicklung von Chlorwasserstoff war nicht zu bemerken.

Als durch den erwähnten Farbenwechsel nach etwa vierstündiger Einwirkung die Beendigung der Chloraddition angezeigt

worden war, hatte sich das Gewicht des Crotonaldehyds um 39·1 Grm. vermehrt, gegenüber einer erwarteten Zunahme von 39·2 Grm. Hierauf wurde das Einleiten von Chlor in den gebildeten — nun nicht mehr gekühlten — Dichlorbutyraldehyd im Tageslichte fortgesetzt. Im späteren Verlaufe der Einwirkung wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Vermeidung von Verlusten wurde die sich nun reichlich entwickelnde Chlorwasserstoffsäure durch einen Rückflusskühler abgeleitet. Der Kolben wurde von Zeit zu Zeit gewogen und die Einwirkung des Chlors sistirt, als die neue Gewichtszunahme 17·4 Grm. betrug. Die Gleichung $C_4H_6Cl_2O+Cl_2 = C_4H_5Cl_3O+HCl$ lässt eine Zunahme von 18·8 Grm. erwarten.

Bei einem zweiten Versuche nahmen 26·7 Grm. Crotonaldehyd um 26·2 Grm. und weiterhin um 12·9 Grm. zu statt der berechneten 26·9 und 13·5 Grm.

Nach öfter wiederholter fractionirter Destillation gingen circa zwei Drittel des Rohproductes zwischen 160—162° über. Der Rest vertheilte sich hauptsächlich auf die Fractionen 157—160°, 162—165°, welche sich in ihrem Chlorgehalte nur wenig von der Hauptfraction unterschieden und auf einen nach der ersten Destillation verbliebenen über 170° siedenden, etwas ansehnlicheren Rückstand, offenbar chlorreichere Substitutionsproducte des Butyraldehyds enthaltend.

Die Hauptfraction ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0·3634 Grm. der Substanz lieferten mit CaO geglüht 0·8977 Grm. AgCl entsprechend 0·2220 Grm. Cl.
2. 0·2063 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0·5106 Grm. AgCl entsprechend 0·1263 Grm. Cl.
3. 0·371 Grm. Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0·3827 Grm. CO_2 entsprechend 0·10438 Grm. C und 0·0983 Grm. H_2O entsprechend 0·01092 Grm. H.
4. 0·2915 Grm. Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0·2982 Grm. CO_2 entsprechend 0·08133 Grm. C und 0·0788 Grm. H_2O entsprechend 0·00875 Grm. H.

In Procenten:

	Gefunden				Berechnet für $C_4H_3Cl_5O$
	I	II	III	IV	
C....	—	—	28·13	27·90	27·36
H ...	—	—	2·94	3·00	2·86
Cl ...	61·10	61·23	—	—	60·65

Das Präparat besass demnach annähernd die Zusammensetzung eines dreifach gechlorten Butyraldehyds.

Zur vollständigen Reinigung wurde die fractionirte Destillation im Vacuum bei 30 Mm. Druck fortgesetzt. Der weitaus grösste Theil wurde endlich als unter diesem Drucke zwischen 67·5—71° C. siedend erhalten.

Die Analyse ergab nun befriedigende Zahlen. Nur der Chlorgehalt blieb noch etwas zu hoch. Dies dürfte auf eine geringe Verunreinigung der Substanz mit Chloriden höher gechlorter Buttersäuren zurückzuführen sein, welche durch Destillation nicht zu entfernen sind, weil ihr Siedepunkt möglicherweise dem des analysirten Chlorids sehr nahe liegt. Wenigstens siedet Judsons[1] Trichlorbutyrylchlorid aus Butyrchloral bei 162—166°, also fast genau bei derselben Temperatur wie mein Product, und es ist — um einen analogen Fall herbeizuziehen — bekannt, dass die Siedepunkte der einfach, zweifach und dreifach gechlorten Acetylchloride sehr nahe bei einander liegen.

Die Zahlen, die ich nun bei der Analyse erhielt, sind:

1. 0·1958 Grm. Substanz lieferten, mit CaO geglüht, 0·4844 Grm. AgCl entsprechend 0·11983 Grm. Cl.
2. 0·3967 Grm. Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0·3994 Grm. CO_2 entsprechend 0·10893 Grm. C und 0·106 Grm. H_2O entsprechend 0·01178 Grm. H.
3. 0·3512 Grm. Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0·3501 Grm. CO_2 entsprechend 0·9548 Grm. C und 0·0923 Grm. H_2O entsprechend 0·01027 Grm. H.

---

[1] Bericht d. deutschen chem. G. III. 787.

In Procenten:

	Gefunden			Berechnet für $C_4H_5Cl_3O$
	I	II	III	
C....	—	27·46	27·19	27·36
H....	—	2·97	2·92	2·86
Cl....	61·18	—	—	60·65

Die Reinigung der Substanz wird — besonders wenn man bei gewöhnlichem Drucke destillirt — dadurch sehr erschwert, dass sie die Korkstopfen ausserordentlich rasch zerstört. Nachdem der Säurechloridcharakter der Substanz erkannt war, wurde mir auch klar, warum auch bei noch so wiederholter Destillation immer ein kleiner höher siedender Rückstand im Kölbchen verblieb: theils durch die Luftfeuchtigkeit, theils durch die Einwirkung auf den Stopfen hat sich immer eine kleine Menge Dichlorbuttersäure gebildet. Beim Destilliren im Vacuum macht sich dieser Übelstand weit weniger fühlbar. Aus dem genannten Grunde war der Siedepunkt auch der reinsten Substanz, die ich in Händen hatte, nicht vollkommen constant.

Dieses so gewonnene reine α-β-Dichlorbutyrylchlorid ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, von penetrantem, höchst widerlichen Geruche. Ihr Dampf greift die Schleimhäute heftig an. Bei auf 0° reducirtem Barometerstande von 747 Mm. siedete die Verbindung bei 163·3—164·3° C. corr. (Betrag der Correctur für den herausragenden Quecksilberfaden 3·2°).

α-β-**Dichlorbuttersäure.** Bringt man das Chlorid mit Wasser zusammen, so sinkt es als ein schweres Öl zu Boden; im Wasser ist sofort freie Chlorwasserstoffsäure nachzuweisen. Trotzdem wird die Substanz von Wasser nur sehr langsam verändert. Erst nach mehr als einer Woche ist, selbst bei öfterem Schütteln, der penetrante Geruch des Chlorids verschwunden und ein angenehmer obstartiger an dessen Stelle getreten. Das Volum des Öles verändert sich, wenn nicht viel Wasser angewendet wird, dabei nicht auffallend.

Etwas rascher, aber immerhin nicht schnell, erfolgt die Umwandlung, wenn dem Wasser Natriumbicarbonat in geringem Überschusse hinzugefügt wird. Das Carbonat braucht nicht ganz

gelöst zu sein. Bei öfterem Umschütteln verschwindet allmälig das Öl unter Kohlendioxydentwicklung. 11 Grm. annähernd reines Chlorid hatten sich beispielsweise in sechs Tagen bis auf einen sehr kleinen Rest von fremdartigem Geruche in der Carbonatlösung vollkommen gelöst. Die Flüssigkeit wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und das Ausschütteln nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fortgesetzt. Der Äther entzog der sauern Flüssigkeit die gebildete organische Säure, welche nach dem Abdestilliren des Äthers und Abdunsten seiner letzten Antheile als ein angenehm äpfelartig riechendes, öliges Liquidum hinterblieb. Das Öl enthielt eine beträchtliche Menge Wasser gelöst, welches im Vacuumdestillationsapparate bei allmälig bis auf 100° gesteigerter Temperatur entfernt wurde. Nach Entfernung des Wassers und nach dem Erkalten fing die noch im Siedekölbchen befindliche Säure alsbald zu krystallisiren an und wurde rasch vollkommen fest. Die Säure ging bei der nachfolgenden Destillation unter einem Drucke von 27 Mm. fast vollständig zwischen 132—133° C. corr. über. (Correctur für den herausragenden Quecksilberfaden 2·5°.) Das Destillat erstarrte theilweise schon im Kühlrohre.

Zur Analyse wurde der in der Vorlage befindlichen Krystallmasse ein Theil entnommen, zwischen Papier wiederholt scharf abgepresst und mehrere Tage über Schwefelsäure stehen gelassen. Die Analyse ergab die durch die Formel $C_4H_6Cl_2O_2$ geforderten Werthe.

1. 0·3228 Grm. Substanz verbrauchten, mit Kalk geglüht und nach Volhard titrirt, 42·7 CC. Silberlösung vom Titre 0·003431 Grm. Cl entsprechend 0·1465 Grm. Cl.
2. 0·2126 Grm. Substanz lieferten, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0·2349 Grm. CO_2 entsprechend 0·06406 Grm. C und 0·0796 Grm. H_2O entsprechend 0·00884 Grm. H.

In Procenten:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_6Cl_2O_2$
	I	II	
C....	—	30·13	30·59
H....	—	4·16	3·83
Cl ...	45·38	—	45·19

Der Schmelzpunkt dieser analysirten α-β-Dichlorbuttersäure lag zwischen 57° und 59° C. Die geschmolzene Verbindung erstarrte zu nadel- und prismenförmigen Krystallen.

Eigenthümlich ist das Verhalten gegen Wasser. Bringt man davon wenige Tropfen zu der festen Säure, so zerfliessen die Krystalle zu einer dicklichen klaren Flüssigkeit. Jeder neu hinzukommende Tropfen Wasser bewirkt eine Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Fährt man mit dem Wasserzusatze fort, so gelangt man an einen Punkt, wo die Trübung sich erhält, worauf bei weiterem Wasserzusatze die Säure oder ein Hydrat derselben als schweres Öl abgeschieden wird, welches sich in mehr Wasser schwierig löst. Das Öl erstarrt über Schwefelsäure zu Krystallen, die den ursprünglichen Schmelzpunkt 57—59° C. zeigen. Durch dieses Verhalten ist erklärt, warum bei der beschriebenen Darstellung die Säure zuerst ölig erhalten wird.

Versetzt man eine wässerige Emulsion der Säure mit Silbernitrat, so scheidet sich ihr Silbersalz als körniger, anscheinend krystallinischer Niederschlag aus. Für die Analyse wurde es jedoch durch Fällung der neutralen Ammoniumsalzlösung der Säure vermittelst Silbernitrat als weisser Niederschlag erhalten, der abgesaugt, gewaschen, abgepresst und im Vacuum getrocknet bei gelindem Glühen die durch die Formel $C_4H_5Cl_2O_2Ag$ geforderte Menge Chlorsilber hinterliess.

0·1565 Grm. Substanz lieferten 0·0851 Grm. AgCl entsprechend 0·06405 Grm. Ag oder 40·93% Ag, während die Formel $C_4H_5Cl_2O_2$ Ag 40·90% Silber verlangt.

Das α-β-dichlorbuttersauere Silber ist — wie ja auch seine Bildung aus freier Säure und Silbernitrat zeigt — in verdünnter Salpetersäure schwer löslich. Concentrirte löst es leicht und fast klar. War jedoch das Salz vorher mit Wasser gekocht worden, so hinterbleibt nach Zusatz von concentrirter Salpetersäure Chlorsilber ungelöst.

Das Bariumsalz ist amorph und in Wasser sehr leicht löslich. Es wurde durch Neutralisiren der Säure mit gefälltem Bariumcarbonat in der Kälte und Abdunsten im Vacuum als weisse gummiartige Masse erhalten.

Mit der Lösung dieses Bariumsalzes gab verdünnte Eisenchloridlösung einen fleischfarbigen Niederschlag, der sich beim Kochen zu einem rothbraunen Harze zusammenballte, Bleinitrat eine harzige, weisse, beim Kochen unter Wasser schmelzende Fällung, Quecksilberchlorid in der Kälte eine Trübung, beim Kochen eine stärkere weisse Ausscheidung, die sich beim Erkalten nicht wieder löste und bei Zusatz von Ammoniak grau wurde.

Als die α-β-Dichlorbuttersäure bei gewöhnlichem Drucke destillirt wurde, entwickelte sich, während die Verbindung zwischen 212° und 216° C. überging, etwas Salzsäure. Das Destillat erstarrte nur zum Theile. Der Schmelzpunkt der daraus isolirten festen chlorhältigen Säure war nur um 4—5° höher als der der ursprünglichen Substanz. Wenn demnach durch diese einmalige Destillation die Dichlorbuttersäure sich zum Theil in ein Gemisch von α- und β-Monochlorcrotonsäure umgewandelt hat, so war der Betrag dieser Veränderung jedenfalls kein grosser.

Friedrich[1] hat α-β-Dichlorbuttersäure durch Addition von Chlor und Crotonsäure erhalten. Er beschreibt sie als eine zähe, auch über Schwefelsäure nicht erstarrende Flüssigkeit, die sich, bei gewöhnlichem Drucke mehrfach destillirt in ein Gemisch von α- und β-Monochlorcrotonsäure verwandelt und sich selbst unter vermindertem Drucke nicht unzersetzt destilliren lässt.

Diese Angaben weichen von den meinen nicht unerheblich ab. Ich glaube indess für die Reinheit meines Präparates, die Constanz des Siedepunktes unter vermindertem Drucke und die Analysenergebnisse anführen zu dürfen. Bei Friedrich's Säure erscheint eine, vielleicht nicht zu vernachlässigende Verunreinigung mit Rücksicht auf ihre Darstellungsweise und der dabei beobachteten Erscheinungen nicht ausgeschlossen. Bei der Einwirkung von Chlor auf Crotonsäure wurde von Friedrich Chlorwasserstoffentwicklung bemerkt. Er hält aber eine etwa eingetretene weitergehende Substitution für unwahrscheinlich, da „die Gewichtszunahme nicht einmal der theoretisch aufnehmbaren Menge Chlor entsprach und dieselbe beim weiteren Ein-

[1] Ann. d. Ch. u. Ph. 219, 372.

leiten unter Verdünnen mit Schwefelkohlenstoff oder Erwärmen nicht vergrössert wurde." In Bezug auf diesen Punkt bin ich anderer Meinung. Es kann recht wohl unter den von Friedrich beschriebenen Versuchsumständen die Wirkung des Chlors auf Crotonsäure eine doppelte sein: ein Theil des Chlors kann addirt werden, ein anderer Theil desselben kann substituirend wirken. Durch die Substitution würde Chlorwasserstoff gebildet, von dem aber bloss ein Theil zur Beobachtung zu kommen braucht, weil der andere sich zu noch unveränderter Crotonsäure addirt haben kann, um Monochlorbuttersäure zu bilden. Die durch Substitution gebildete Monochlorcrotonsäure kann selbstverständlich noch Chlor addiren und Trichlorbuttersäure bilden. Eine einfache Überlegung zeigt nun, dass das Einwirkungsproduct von Chlor und Crotonsäure bis zur Hälfte der Menge der angewandten Säure sich einerseits in Trichlorbuttersäure, anderseits in Monochlorbuttersäure umwandeln könnte, ohne dass die Gewichtszunahme von der für die Addition von Chlor und Crotonsäure berechneten zu differiren brauchte. Der blosse Umstand, dass in Friedrich's Falle diese theoretische Gewichtszunahme nicht überschritten wurde, ist demnach kein Kriterium für die Reinheit der von ihm dargestellten α-β-Dichlorbuttersäure und andere beizubringen, hat er nicht versucht.

Monochlorcrotonsäuren aus α-β-Dichlorbuttersäure. Wenn auch die von mir dargestellte Dichlorbuttersäure sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke etwas resistenter zu verhalten schien als die Friedrich'sche, war es doch nicht schwer, sie durch Zusammenbringen mit überschüssiger Kalilauge schon in der Kälte in ein Gemisch von α- und β-Monochlorcrotonsäure überzuführen.

Als sie in überschüssiger Kalilauge gelöst, nach einigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt wnrde, hinterliess dieser nach dem Abdestilliren eine krystallinische Substanz, welche abgepresst, aus Benzin, dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 87—98° C. und den Chlorgehalt der Monochlorcrotonsäure besass.

0·251 Grm. Substanz, mit CaO geglüht und nach Volhard titrirt, verbrauchten 21·7 CC. Silberlösung vom Titre 0·003431 Grm.

Cl entsprechend 0·0744 Grm. Cl oder 29·64% Cl, während die Formel $C_4H_5ClO_2$ 29·44% Cl fordert.

Friedrich hat für das durch Erhitzen von (unreiner?) α-β-Dichlorbuttersäure erhaltene Gemenge von α- und β-Chlorcrotonsäure den Schmelzpunkt 89·5—95° C. beobachtet. Nach dem Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge hat er daraus α-Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkte 97·5° erhalten können.

Offenbar hatte ich es mit demselben Gemenge der beiden Chlorcrotonsäuren zu thun. Nach dreistündigem Erhitzen von 0·5 Grm. des Säuregemisches mit überschüssiger 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbade, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther u. s. w. erhielt ich eine Säure vom Schmelzpunkte 97—98° C. und dem Chlorgehalte der Monochlorcrotonsäure, deren Schmelzpunkt sich weder durch nochmaliges Erhitzen mit Kalilauge, noch durch Umkrystallisiren änderte — also reine α-Chlorcrotonsäure.

0·1521 Grm. Substanz, mit CaO geglüht und nach Volhard titrirt verbrauchten 13·2 CC. Silberlösung vom Titre 0·003431 Grm. Cl entsprechend 0·0453 Grm. Cl oder 29·79% Cl.

Das Gemenge derselben Chlorcrotonsäuren hatte ich übrigens schon im ersten Stadium der Untersuchung direct aus dem Chlorid $C_4H_5Cl_3O$ erhalten, das ich damals noch für einen Aldehyd angesehen und, um es in dieser Richtung mit dem Butyrchloral und Natterer's Trichlorbutyraldehyd zu vergleichen, mit überschüssiger Kalilauge zusammengebracht hatte. Die Verbindung hatte sich unter freiwilliger Erwärmung und fast ohne Färbung vollkommen gelöst, worauf in der schon erwähnten Weise die gemengten Chlorcrotonsäuren mit allen bereits beschriebenen Eigenschaften abgeschieden werden konnten.

α-β-Dichlorbuttersäuremethyläther. Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dass das Chlorid $C_4H_5Cl_3O$ auf Methylalkohol unter spontaner Erwärmung und Entwicklung von Chlorwasserstoff einwirkte, wurden 8·3 Grm. Dichlorbutyrylchlorid in 6 Grm. Methylalkohol unter Kühlung eintropfen gelassen und das gebildete Product durch Zusatz von Wasser als ein schweres Öl, von angenehmem Obstgeruche abgeschieden. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium betrug dessen Menge 6·7 Grm. Es ging bei 28 Mm. Druck voll-

kommen unzersetzt zwischen 82·7—85·7° C. corr. über. (Correctur für den herausragenden Quecksilberfaden 0·7°.) Das Product einer zweiten Darstellung siedete im Vacuum bei derselben Temperatur, bei gewöhnlichem Drucke unter geringer, durch Salzsäurebildung erkennbarer Zersetzung bei 174—180°.

Das im Vacuum destillirte Präparat ergab bei der Analyse für die Formel $C_5H_8Cl_2O_2$ passende Werthe.

1. 0·1937 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht und nach Volhard titrirt, verbrauchten 23·4 CC. Silberlösung vom Titre 0·003431 Grm. Cl entsprechend 0·0803 Grm. Cl.
2. 0·1533 Grm. Substanz ergaben mit Bleichromat verbrannt 0·1953 Grm. CO_2 entsprechend 0·05327 Grm. und 0·0656 Grm. H_2O entsprechend 0·00729 Grm. H.

In Procenten:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_8Cl_2O_2$
	I	II	
C....	—	34·68	35·10
H....	—	4·75	4·69
Cl ...	41·45	—	41·42

Dass der analysirte Körper wirklich der Methyläther der Dichlorbuttersäure war, bestätigte auch die Methoxylbestimmung:[1]

0·1526 Grm. Substanz lieferten 0·2056 Grm. AgJ entsprechend 17·79% Methoxyl gegenüber den durch die Formel $C_4H_5Cl_2O(OCH_3)$ geforderten 18·14%.

Der Äther zeigte auf Wasser von 4° C. bezogen, die Dichte 1·2809 bei 0° C., 1·2614 bei 18·3° C. und 1·2355 bei 41·1° C.

Am Schlusse der anfangs citirten Abhandlung wird von Lieben und Zeisel die Bildung des Butyrchlorals aus Acetaldehyd durch die von ihnen experimentell nachgewiesene additionelle Vereinigung von α-Monochlorcrotonaldehyd mit Chlor zu eben dieser Verbindung in befriedigender Weise erklärt und zugleich gezeigt, dass der Chlorcrotonaldehyd durch Conden-

[1] Die Bestimmung war mit einer durch die Flüchtigkeit der Verbindung bedingten Modification, auf die ich in einer demnächst zu veröffentlichenden Notiz zurückkommen werde, nach dem in den Monatsheften für Chemie 1885, pag. 989 mitgetheilten Verfahren ausgeführt.

sation von Acetaldehyd mit Monochloracetaldehyd entstehen kann. Der Annahme, dass Monochlorcrotonaldehyd durch Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd gebildet werden könne, standen damals bloss theoretische Bedenken und die eine Thatsache entgegen, dass Crotonaldehyd unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd bis nun nicht aufgefunden werden konnte. Dementsprechend durfte diese Möglichkeit bloss als wenig wahrscheinlich hingestellt, aber nicht mit voller Sicherheit für unzulässig erklärt werden. Indem ich nun gezeigt habe, dass durch die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd weder Monochlorcrotonaldehyd noch Butyrchloral entstehen, sondern das dem letzteren — allerdings nicht im engeren Sinne — isomere α-β-Trichlorbutyrylchlorid, ist die Frage nach der Bildungsweise des Trichlorbutyraldehyds aus Acetaldehyd zum Abschlusse gebracht.

Erstarrung des Fluorwasserstoffs und des Phosphorwasserstoffs, Verflüssigung und Erstarrung des Antimonwasserstoffs.

Von Dr. **K. Olszewski,**
Professor an der Universität Krakau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Fluorwasserstoff.

Wasserfreier Fluorwasserstoff wurde für diese Versuche durch Erhitzen von geschmolzenem Wasserstoffkaliumfluorid in einer Platinretorte erhalten und in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Platinvorlage verflüssigt. Wenn auch auf obige Weise dargestellter, vollkommen wasserfreier HFl auf das Glas nicht einwirkt, so konnte ich dennoch den Erstarrungsversuch in einer gewöhnlichen Glasröhre nicht ausführen, weil die geringste Menge Feuchtigkeit, welche der HFl begierig aus der Luft anzieht, ihm diese Eigenschaft ertheilt. Ich überzog deshalb die Glasröhre inwendig mit einer dünnen Paraffinschichte, auf welche HFl nicht einwirkt. Solch' eine Röhre ist noch genug durchsichtig, um sehen zu können, was inwendig vorgeht. Zur Controle der Resultate wurde gleichzeitig ein zweiter Versuch in einer Bleiröhre ausgeführt. In beide Röhren, welche mit ihren zugeschmolzenen Enden in flüssiges Äthylen tauchten, wurde je ein Paar Cubikcentimeter flüssigen Fluorwasserstoffs eingegossen.

Der in die Bleiröhre eingegossene HFl erstarrte bei —102°5 in wenigen Secunden, so dass ein früherhin in die Röhre eingesenkter Platindraht fest angehalten wurde; in der Glasröhre erhielt sich der HFl etwas länger als farblose durchsichtige Flüssigkeit, wohl in Folge einer schlechteren Wärmeleitung des Glases und des Paraffins — erstarrte jedoch bald ebenfalls zu einer krystallinischen, durchscheinenden Masse, welche bei weiterer Erniedrigung der Temperatur weiss und undurchsichtig wurde. Als durch Hinzugiessen von Äther die Temperatur des Äthylens sich bis —92°3 erhöhte, begann der feste Fluorwasser-

stoff in beiden Röhren zu schmelzen. Mehrere zu demselben Zwecke wiederholte Versuche ergaben mit den obigen übereinstimmende Resultate.

Phosphorwasserstoff.

Ich erhielt Phosphorwasserstoff von der Zusammensetzung PH_3 zu meinen Versuchen aus Jodphosphonium mittelst Kalilauge, welche Methode bekanntlich das reinste Gas liefert. Anfangs entwickelt sich ein nicht selbstentzündlicher PH_3, später aber entzündet sich derselbe in Berührung mit der Luft, welcher Umstand beim Experimentiren mit dem Gase etwas störend ist. Wird der mittelst Chlorcalcium getrocknete PH_3 in eine Glasröhre eingeführt, welche mittelst fester Kohlensäure und Äther bis etwa —78° abgekühlt ist, so verflüssigt er sich gar nicht, sondern entweicht und verbrennt an der Öffnung der Verflüssigungsröhre, erst wenn durch Anwendung einer Luftpumpe die Temperatur der Kältemischung bis etwa —90° erniedrigt wurde, erlöscht die Flamme an der Mündung der Röhre und es sammelt sich gleichzeitig in der Röhre eine farblose Flüssigkeit, welche nicht erstarrt, selbst wenn man die Temperatur der Kältemischung durch fortwährendes Evacuiren bis —110° erniedrigt. Hat man aufgehört zu evacuiren, so erhöht sich die Temperatur der Kältemischung allmählig; wenn dieselbe —85° erreicht, beginnt der flüssige PH_3 sich zu verflüchtigen und verschwindet in kurzer Zeit gänzlich aus der Röhre, ohne jedoch zu kochen. Die Siedetemperatur des PH_3 liegt nun zwar ganz in der Nähe von —85°; da aber das Wasserstoffthermometer in die Kältemischung und nicht in den flüssigen PH_3 tauchte, konnte diese Bestimmung der Siedetemperatur auf vollkommene Genauigkeit nicht Anspruch machen.

Da der Phosphorwasserstoff bei obigen Versuchen unter Anwendung fester Kohlensäure und Äther nicht erstarrte, so gebrauchte ich beim folgenden Versuche flüssiges Äthylen als Kältemittel. In einer durch flüssiges Äthylen gekühlten Röhre (—102°5) verflüssigt sich der PH_3 mit grosser Leichtigkeit. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur des Äthylens durch Evacuiren beginnt der PH_3 zu erstarren, sobald die Temperatur bis —133°5 herabgesetzt wird, indem er sich in eine weisse, krystallinische, etwas durchscheinende Masse verwandelt, welche

bei —132°5 wieder zu schmelzen anfängt. Mehrere Bestimmungen des Schmelzpunktes gaben übereinstimmende Zahlen.

Antimonwasserstoff.

Wenn Antimonwasserstoff bis jetzt noch nicht verflüssigt wurde, so ist der Grund davon nicht in der Schwierigkeit zu suchen, genügend niedrige, zu seiner Verflüssigung nöthige Temperaturen zu erhalten, sondern in der Unmöglichkeit, nach den bisher üblichen Darstellungsmethoden reines Gas zu erhalten.

Die von Capitaine, Lassaigne, Jones, Humpert und Anderen angegebene Methoden liefern eine Mischung von Wasserstoff und Antimonwasserstoff, in welcher die Menge des letzteren nur wenige Procente beträgt. In meinen Versuchen gelang es mir auch nicht, reineren Antimonwasserstoff zu erhalten; ich gewann vielmehr bald die Überzeugung, dass die Darstellung des reinen Antimonwasserstoffs im gasigen Zustande, wegen der schon bei sehr niedrigen Kältegraden erfolgenden Zersetzung desselben, nicht möglich sei, und dass die einzige Methode, Antimonwasserstoff im reinen Zustande zu erhalten, auf der Erstarrung desselben basirt werden könne.

Zur Darstellung des Antimonwasserstoffs benutzte ich eine aus 2 Theilen reinen Sb und 3 Theilen reinen Zn zusammengesetzte Legierung (etwa 100 Grm. für jeden Versuch), welche, fein gepulvert, in einem geräumigen Kochkolben mit verdünnter Schwefelsäure übergossen wurde. Verwendet man die Legierung in kleinen Stücken, so enthält das sich entwickelnde Gas nur in den ersten Minuten etwas Antimonwasserstoff; nach Verlauf einiger Minuten entweicht aus dem Kolben fast nur reiner Wasserstoff. Durch feines Pulverisiren der Legierung kann man die Entwickelung des SbH_3 bedeutend verlängern.

Das mittelst Chlorcalcium getrocknete Gas wurde in eine in flüssiges Äthylen eingetauchte Glasröhre eingeleitet, wobei das SbH_3 als eine weisse Schneemasse an den Wänden der Röhre erstarrte. Erst nach einer halben Stunde hatte sich eine, wenn auch im Ganzen unbedeutende, doch zur Anstellung der folgenden Versuche genügende Menge angesammelt. In der Siedetemperatur des Äthylens (—102°5) verbleibt der SbH_3 lange Zeit als weisse Schneemasse an den Wänden der Röhre haften;

sobald aber durch Hinzugiessen von Äther die Temperatur des Äthylens allmählig erhöht wird, schmilzt der SbH_3 zu einer farblosen Flüssigkeit. Wird nun die Temperatur des Äthylens durch Evacuiren wieder erniedrigt, so erstarrt der SbH_3 abermals, indem er sich in eine farblose und durchsichtige Eismasse verwandelt. Mittelst eines in das flüssige Äthylen eingetauchten Wasserstoffthermometers trachtete ich die Schmelztemperatur des SbH_3 möglichst genau zu bestimmen. Bei drei Versuchen, welche stets mit neuen Mengen des Gases ausgeführt wurden, erhielt ich die Zahlen —91°1, —91°5 und —92°0. Die aus diesen drei Versuchen erhaltene Mitteltemperatur von —91°5 nehme ich als den Schmelzpunkt des SbH_3 an.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bekommt der flüssige SbH_3 allmählig eine dunklere Farbe; bald darauf bedecken sich die inneren Wände des Glasröhrchens oberhalb der Flüssigkeit mit einem schwarzen Metallspiegel; fast gleichzeitig wird auch der flüssige SbH_3 selbst in Folge einer Zersetzung schwarz und undurchsichtig. Die Temperatur, bei welcher die Zersetzung des SbH_3 erfolgt, versuchte ich gleichfalls zu bestimmen, ich bekam aber nicht genug übereinstimmende Resultate, indem zwei Bestimmungen mir die Zahlen —65° und —56° lieferten. Jedenfalls erfolgt eine theilweise Zersetzung des SbH_3 schon bei sehr niedrigen Temperaturen; dieser Umstand erklärt uns, warum die bekannten Methoden der Darstellung des SbH_3 stets eine Mischung von H und SbH_3 liefern, in welcher die Menge des letzteren so unbedeutend ist.

Wird die Temperatur des Äthylens durch Hinzugiessen des Äthers noch weiter erhöht, so vergrössert sich auch der Antimonspiegel; indessen verbleibt auch der SbH_3 noch lange im flüssigen Zustande und beginnt erst dann sich zu verflüchtigen und den charakteristischen Geruch zu verbreiten, wenn sich die Temperatur bis —18° gesteigert hat. In drei Versuchen, in welchen ich — mit Benützung eines Schwefelkohlenstoff-Thermometers — die Siedetemperatur des SbH_3 bestimmte, erhielt ich Zahlen, welche von —18° nur wenig differirten. Nach dem Verdampfen des flüssigen SbH_3 bedeckte sich das Verflüssigungsröhrchen in seiner ganzen Länge mit einem starken Antimonspiegel.

Über die Oxydation des Diphenylamins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Von **Ernst v. Bandrowski,**
an der k. k. Staatsgewerbeschule in Krakau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Das Verhalten primärer aromatischer Amine bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ist durch die Arbeiten von Glaser[1], Hogewerff und van Dorp[2] genügend aufgeklärt worden. Es entstehen dabei, wie bekannt, die Azoverbindungen.

Aus secundären Aminen sollten, wenn der Oxydationsprocess analog verlaufen würde, vollständig substituirte Hydrazine nach der Gleichung:

$$2R_2NH + O = H_2O + R_2N.N.R_2$$

entstehen.

Die Versuche mit dem ersten secundären Amin aromatischer Reihe, dem Diphenylamin, ergaben indess ein anderes und wie es mir scheint, beachtenswerthes Resultat, und erlaube ich mir darüber im Folgenden zu berichten.

Diphenylamin wird in alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat sehr leicht oxydirt. Nach verschiedenst angestellten Versuchen operirte ich zuletzt laut folgender Vorschrift. Je 10 Grm. Diphenylamin wurden mit je einem Liter zehnprocentiger Natronlauge im Wasserbade erwärmt und allmählich mit je 25 CC. vierprocentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die ersten Partien dieser Lösung entfärbten sich langsam, rasch dagegen die spätern;

---

[1] Liebig's Annalen 142, 364.

[2] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10, 1932, 11, 1202.

nach etwa 32—35 Grm. verbrauchtem Kaliumpermanganat verlangsamte sich die Reaction wieder, bis sie nach etwa 37—39 Grm. zu Ende gelangte. Jede neue Partie der Kamäleonlösung wurde erst nach erfolgter Entfärbung der vorigen hinzugethan.

Während der Reaction machte sich ein starker Isocyangeruch fühlbar, ohne dass es möglich war, den übelriechenden Körper näher zu charakterisiren. In der alkalischen gelbrothen Lösung liessen sich nur Kohlen- und Oxalsäure, und zwar in anscheinend beträchtlichen Mengen nachweisen. Der Braunsteinniederschlag, in welchem stets glänzende krystallinische Flitterchen zu bemerken waren, wurde von der alkalischen Lösung abfiltrirt, mit destillirtem Wasser etwas ausgewaschen, an der Luft getrocknet und schliesslich auf zweifache Art verarbeitet.

Erste Methode: Der Niederschlag wird mit Weingeist einige Male ausgekocht, die alkoholische Lösung durch Destillation eingeengt, in der Winterkälte abgekühlt — wodurch harzige Massen sich absondern — zuletzt mit Wasser im Überschusse versetzt und gelinde erwärmt. Nach einiger Zeit scheidet sich in der Flüssigkeit ein braungelber, flockig krystallinischer Niederschlag aus, während in der Mutterlauge eine chocoladenbraune Trübung hinterbleibt. Der schon durch Weingeist extrahirte Braunsteinniederschlag wird wiederholt mit Äther behandelt. Die ätherische Lösung liefert nach dem Abdestilliren einen amorphen, braunen, harzähnlichen Körper.

Die zweite Methode differirt von der ersten nur durch die umgekehrte Reihenfolge der angewandten Extractionsmittel. Es kann nämlich der Braunsteinniederschlag vorerst durch Äther erschöpft, aus dem Rückstande des ätherischen Extractes der krystallinische, braungelbe Körper durch Weingeist ausgekocht und auf die schon oben angegebene Weise durch Wasser abgeschieden werden. Der in Weingeist nicht lösliche Theil bildet wiederum eine harzähnliche amorphe braune Masse.

Es kamen demnach als Oxydationsproducte des Diphenylamins folgende Körper zum Vorschein: Kohlensäure, Oxalsäure, eine flüchtige nach Isocyan riechende, eine amorphe harzähnliche und eine gelbbraune krystallinische Substanz.

Das amorphe Oxydationsproduct war trotz mannigfach abgeänderter Lösungsmittel nicht in die krystallinische Form zu bringen; es bildete stets eine amorphe harzähnliche braune Masse, löste sich sehr leicht in Äther, Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Weingeist und Wasser. Wegen des wenig versprechenden Aussehens wurde der Körper vorläufig nicht weiter untersucht, das Hauptaugenmerk dagegen auf die gelbbraune, krystallinische Substanz gerichtet. Dieselbe, solange aus Weingeist umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb, ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·1789 Grm. Substanz gaben 0·549 Grm. CO_2 und 0·093 Grm. H_2O,

II. 0·2012 Grm. Substanz gaben 0·6152 Grm. CO_2 und 0·1032 Grm. H_2O,

III. 0·1871 Grm. Substanz gaben 0·5723 Grm. CO_2 und 0·093 Grm. H_2O,

IV. 0·2283 Grm. Substanz gaben 21·5 CC. Stickstoff bei $B = 751·9$ $t = 21$,

V. 0·3016 Grm. Substanz gaben 29 CC. Stickstoff bei $B = 749$ $t = 24$,

VI. 0·2759 Grm. Substanz gaben 26·5 CC. Stickstoff bei $B = 734$ $t = 19$,

oder in Procenten

	I	II	III	Im Mittel
C =	83·69	83·39	83·42	83·50
H =	5·77	5·69	5·52	5·66
N =	10·60	10·61	10·65	10·63

wogegen die Formel $C_{18}H_{14}N_2$

$$C = 83·72$$
$$H = 5·42$$
$$N = 10·85$$

verlangt.

Der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ bildet braungelbe, spiessige, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkte 176—180, löst sich leicht in Äther, Chloroform, Kohlendisulfid, Benzol und sonstigen Kohlenwasser-

stoffen, wenig in kaltem Weingeist, gar nicht in Wasser. Die Lösungen sind dunkelroth gefärbt und erinnern in dieser Beziehung lebhaft an Azobenzol.

Der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ zeigt andererseits einige charakteristische Farbenreactionen, an denen es leicht selbst in sehr kleinen Quantitäten erkannt werden kann. Es färbt sich nämlich mit allen unorganischen Säuren in concentrirten Lösungen intensiv fuchsin- bis violettroth, welche Färbung jedoch nicht lange anhält und nach einiger Zeit grünlichgelb wird.

Charakteristisch ist auch die Einwirkung mässig concentrirter Salpetersäure. Bringt man zu einer Probe des Körpers Salpetersäure im Überschusse, so stellt sich vorerst eine prachtvoll fuchsinrothe Färbung ein, sobald jedoch der Körper vollständig gelöst ist, beginnt die Färbung zu erblassen; nach kurzer Zeit ist die Lösung gelb und riecht jetzt penetrant nach Chinon. Thatsächlich konnte dieser Lösung durch Äther ein Körper entzogen werden, der alle so gut kenntlichen Eigenschaften des Chinons besass.

Chinon entsteht auch beim kurzen Erwärmen des Körpers $C_{18}H_{14}N_2$ mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure.

Der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ wird sehr leicht reducirt und zwar quantitativ gemäss der Gleichung:

$$C_{18}H_{14}N_2 + H_2 = C_{18}H_{16}N_2$$

Eine alkalisch alkoholische Lösung des Oxydationsproductes $C_{18}H_{14}N_2$ wurde mit Zinkstaub im Wasserbade erwärmt und nachdem sich dieselbe vollständig entfärbt, in ausgekochtes Wasser filtrirt. Es schied sich ein gelblich bis röthlich gefärbter Niederschlag ab, der aus Weingeist oder Ligroin bis zum festen Schmelzpunkte umkrystallisirt wurde. Sonach ergab die Analyse:

I. 0·2153 Grm. Substanz gaben 0·6526 Grm. CO_2 und 0·1236 Grm. H_2O,

II. 0·1833 Grm. Substanz gaben 0·558 Grm. CO_2 und 0·1045 Grm. H_2O,

III. 0·1842 Grm. Substanz gaben 0·559 Grm. CO_2 und 0·1058 Grm. H_2O,

IV. 0·229 Grm. Substanz gaben 22·25 CC. Stickstoff bei $B = 741·4$ $t = 23$,

oder gefunden

	I	II	III	IV	Im Mittel
C =	82·67	83·02	82·76	—	82·82
H =	6·37	6·33	6·39	—	6·36
N =	—	—	—	10·67	10·67

wogegen die Formel $C_{18}H_{16}N_2$

C = 83·07
H = 6·15
N = 10·76

verlangt.

Der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ bildet blättrige, silberglänzende farblose Krystalle, schmilzt bei 127—129° und destillirt bei hoher Temperatur unter nicht geringer Zersetzung.

Er löst sich leicht in warmem Benzol, Toluol, Eisessig, auch Äther und Chloroform, weniger leicht in selbst warmem Alkohol, sehr wenig in Ligroin und so gut wie nicht in verdünnten Säuren. Er liefert weiter einige sehr charakteristische Farbenreactionen und zwar:

Durch concentrirte reine Schwefelsäure wird er farblos gelöst. Versetzt man diese Lösung mit etwas Salpetersäure, Salpeter oder Natriumnitrit, so erfolgt eine prachtvoll kirsch- bis fuchsinrothe Färbung, je nach der Menge des Oxydationsmittels. Die gleiche Färbung wird durch Chlorwasser hervorgerufen. Bromwasser tingirt die schwefelsaure Lösung rothviolett, dann blauviolett. Braunstein veranlasst nach einigem Stehen eine violette bis violettblaue Färbung. An der Luft nimmt die schwefelsaure Lösung eine bläuliche Farbe an.

Rauchende Salpetersäure allein und in nur geringer Menge mit dem Körper zusammengebracht färbt sich intensiv blutroth.

Eben dieselben Reactionen führt Calm[1] als charakteristisch für das Diphenylparaphenylendiamin $C_6H_4\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix}$ an. Doch

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XVI, 2803—2809.

kommen zwischen letzterem und meinem Körper wichtige Unterschiede zum Vorschein und zwar: Das Diamin Calm's schmolz bei 152° und destillirte bei hoher Temperatur unzersetzt über; das in Rede stehende Reductionsproduct $C_{18}H_{16}N_2$ behielt trotz oftmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 127—129 und zersetzte sich theilweise beim Destilliren. Ausserdem *a)* färbt es sich sowohl in irgend einer Lösung als auch im festen Zustande, — namentlich wenn es vorher fein zerrieben wurde — schon an der Luft langsam gelb, was wahrscheinlich infolge von Oxydation geschieht, *b)* seine alkoholische Lösung wird durch Salzsäure, Schwefelsäure etc. nach einiger Zeit intensiv blau.

Der Vergleich beider Substanzen wurde weiter an einem Derivat derselben und zwar dem Nitrosoabkömmling mit folgendem Erfolge durchgeführt.

Nach Calm's Vorschrift wurde eine kaltgesättigte Eisessiglösung des Reproductionsproductes $C_{18}H_{16}N_2$ mit der berechneten Menge Natriumnitrit (2 Moleküle) in sehr concentrirter Lösung versetzt; nach einigem Stehen schossen schön fahlgelbe (nach Calm goldgelbe) glänzende Krystallblättchen an, welche abfiltrirt, mit etwas Eisessig, dann wässerigem Alkohol ausgewaschen, schliesslich im Exsiccator getrocknet wurden.

Die Analyse stimmte für die Formel eines Dinitrosoproductes.

0·1861 Grm. Substanz gaben 0·463 Grm. CO_2 und 0·0805 Grm. H_2O.

Erhalten	$C_{18}H_{14}(NO)_2N_2$ verlangt
C = 67·85	C = 67·92
H = 4·80	H = 4·40

Das Product besass auch alle Eigenschaften und Reactionen des Dinitrosodiphenylparaphenylendiamin Calm's. Seine alkoholische Lösung färbte sich beim Erwärmen zuletzt intensiv roth. Mit concentrirter Schwefelsäure nahm es sofort eine schön kirschbis fuchsinrothe Farbe.

Aus diesem Dinitrosoderivat versuchte ich nach Calm's Vorschrift die Muttersubstanz zu regeneriren. Zu diesem Zwecke wurde der Nitrosokörper mit Zinkstaub und Eisessig erwärmt. Die essigsaure Lösung zeigte hiebei einen prächtigen Farbenwechsel von dunkelviolett bis hellgelb. Sonach fällte Wasser

einen weissen, homogen krystallinischen Niederschlag, der aus viel Ligroin mehrmalig umkrystallisirt, stets bei 127—129 schmolz, unter Zersetzung bei hoher Temperatur siedete und überhaupt die schon oben erwähnten Eigenschaften besass.

Es wurden zuletzt etwa 2 Grm. des Körpers $C_{18}H_{16}N_2$ der Destillation unterworfen. Der in der Vorlage erstarrte Antheil wurde aus viel Ligroin einige Male umkrystallisirt. Aber auch jetzt kam der Körper mit dem Schmelzpunkt 127—129 und allen obig erwähnten Eigenschaften zum Vorschein.

Ist nun der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ identisch mit dem Diphenylparaphenylendiamin Calm's? Allem Anscheine nach wohl, zumal da bei der Oxydation desselben mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Chinon gebildet wird, das aus Diphenylparaphenylendiamin Calm's unter diesen Bedingungen zweifellos entstehen müsste. Dem gegenüber steht die leichte Oxydirbarkeit des Körpers, seine Zersetzlichkeit bei hoher Temperatur etc., Eigenschaften, welche mehr der Ortostellung der Imidgruppen entsprechen dürften, und wäre somit die Annahme des bis nun nicht bekannten Diphenylortophenylendiamins nicht ausgeschlossen, ebenso die andere, wonach der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ trotz seiner Homogenität doch nur ein bis nun nicht zu trennendes Gemenge des Diphenylpara mit dem Diphenylortophenylendiamin bildet. Zur definitiven Lösung dieser Frage wäre jedoch eine Wiederholung der Versuche Calm's und der directe Vergleich der auf zweierlei Weise darstellbaren Verbindungen $C_{18}H_{16}N_2$ nöthig.

Lässt man jedoch vorläufig die Ortsisomerie unentschieden, so kann man aus der Thatsache, dass der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ ein Diphenylphenylendiamin ist und dass derselbe zum Oxydationsproducte des Diphenylamins $C_{18}H_{14}N_2$ in demselben Verhältnisse wie Hydrazo zu Azobenzol steht, die Constitutionsformel des Körpers $C_{18}H_{14}N_2$ mit einiger Wahrscheinlichkeit aufstellen, wie dies nachstehende Formeln ergeben:

I. $C_6H_4\begin{cases}NH(C_6H_5)\\NH(C_6H_5)\end{cases}$ $C_{18}H_{16}N_2$

Diphenylphenylendiamin

II. $C_6H_4\begin{cases}N.C_6H_5\\|\\N.C_6H_5\end{cases}$ $C_{18}H_{14}N_2$

und würde der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ als Diphenylazophenylen zu bezeichnen sein.

Laut obiger Formel (II) birgt das Diphenylazophenylen die Elemente von je einem Molekül Anilin und Diphenylamin, und somit schien die Annahme gerechtfertigt, dass dasselbe auch aus dem molecularen Gemenge beider Amine durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und möglicher Weise in besserer Ausbeute zu erhalten wäre. Der Versuch bestätigte diese Annahme, da auf diese Weise das Diphenylazophenylen $C_{18}H_{14}N_2$ mit einer Ausbeute von 14% dargestellt werden konnte, wogegen das Diphenylamin allein höchstens 7% obigen Körpers lieferte.

Weiteren Versuchen möge die Aufgabe vorbehalten bleiben, die Ausbeute an dem Diphenylazophenylen zu erhöhen, respective dasselbe auf eine bequemere Art darzustellen lernen (vielleicht aus Hydrazobenzol und Dioxyphenolen) ebenso wie die angeregten Fragen zu einer definitiven Entscheidung zu bringen.

Über die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen.

Von **Sigmund v. Wroblewski,**
Professor an der k. k. Universität in Krakau.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Seit der Veröffentlichung der Untersuchungen von Andrews[1] und von Amagat[2] ist der Zusammenhang zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie wiederholentlich zum Gegenstande eingehender Betrachtungen gemacht worden. Alle diese Betrachtungen gründen sich auf die Untersuchungen der Eigenschaften der Isotherme, einer Curve, welche bei der bestimmten Temperatur den Zusammenhang zwischen dem Druck und Volumen einer bestimmten Gasmenge wiedergibt. Man pflegt den Verlauf der Isotherme durch ein Diagramm zu versinnlichen, in welchem die bei einer bestimmten Temperatur beobachteten Drucke durch Ordinaten und die zugehörigen Volumina durch Abscissen dargestellt werden. Ein solches Diagramm, mehrere Isothermen enthaltend, gestattet den Überblick über den Zusammenhang zwischen den beiden Zuständen der Materie.

In diese Betrachtungsweise hat neulich Jamin[3] eine Abänderung hineingebracht, indem er für die Construction der Isotherme statt des Volumens dessen reciproken Werth, die Dichtigkeit, benutzte. Der Verlauf der Curve wird dann für die Dichtigkeit durch Ordinaten und für den Druck durch Abscissen festgestellt.

---

[1] Andrews, Phil. Trans. for 1869 and 1876.

[2] Amagat, Ann. de chim. et de phys. (5), 19, p. 345, 1880 und 22, p. 353, 1881.

[3] Jamin, Compt. rend. 97, p. 10, 1883; auch in Exner's Repertorium 19, p. 728, 1883.

Obgleich diese beiden Betrachtungsweisen mit grossem Geschick in ihren Consequenzen verfolgt worden sind, so glaube ich doch, dass die nachfolgende Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie, welche auf einer neuen Grundlage beruht, viel allgemeiner ist. Sie gestattet nicht nur, den ganzen Zusammenhang von einem neuen Gesichtspunkte zusammenzufassen, sondern sie führt auch zu einigen neuen Consequenzen, welche in den bereits erwähnten Betrachtungsweisen nicht enthalten oder wenigstens bis jetzt nicht ausgesprochen waren. Die hier mitzutheilende Darstellungsweise beruht auf einer neuen Art von Curven, die sowohl auf Flüssigkeiten wie auch auf Gase angewendet werden können und deren Verlauf den Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Drucke bei gegebener Dichtigkeit des Körpers angibt. Nehmen wir nämlich an, wir hätten eine gewisse Menge Gas oder Flüssigkeit von einer bestimmten Dichtigkeit, welche durch die Temperatur des Körpers und den Druck, dem der Körper unterworfen wird, bedingt ist. Ändert sich die Temperatur des Körpers, so muss auch der Druck geändert werden, damit die Dichtigkeit unverändert bleibt. Die Curve, welche diesen Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Druck angibt, will ich die Isopykne[1] oder die Curve der gleichen Dichtigkeit nennen.

Aus der Definition der Isopykne folgt, dass, wenn man für einen homogenen isotropen Körper ein System von Isopyknen zeichnet, diese Curven nirgends sich schneiden dürfen.

Der Verlauf von Isopyknen für einen gegebenen Körper kann nur durch Versuche ermittelt werden. Der Körper, auf welchen das meiste bis jetzt angesammelte Beobachtungsmaterial sich bezieht, ist zweifellos die Kohlensäure und desshalb werde ich meine Betrachtungen auf diesen Körper beschränken. Das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur ist mit grösster Sorgfalt durch Regnault, Andrews und Amagat studirt und durch van der Waals,[2] Clausius[3] und

[1] Von ἰσο πυκνός.

[2] v. d. Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881.

[3] Clausius, Wied. Ann. 9, p. 337, 1880.

Sarrau[1] mathematisch bearbeitet worden. Dessen ungeachtet reichen die bis jetzt aufgestellten Gleichungen der Isotherme für die Kohlensäure bei Weitem nicht aus, um den Verlauf der Isopyknen bei diesem Körper in allen ihren Theilen festzustellen. Ja, bei etwas ausgedehnterem Gebrauche führen sie sogar zu ganz unmöglichen und mit der Definition der Isopykne im Widerspruch stehenden Resultaten.

Man muss die durch Clausius[2] aufgestellte Zustandsgleichung für die Kohlensäure und zwar in der Form, welche ihr neulich Sarrau[3] gegeben hat, als eine sich am nächsten an das vorhandene Beobachtungsmaterial anschliessende Formel betrachten. Bedeuten T die absolute Temperatur, p den Druck in Atmosphären und v das Volumen (wobei als Einheit dasjenige Volumen gilt, welches die zum Versuch genommene Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei 0° C. einnimmt), so ist nach Sarrau:

$$p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{K\varepsilon^{-T}}{(v+\beta)^2}.$$

Für die in dieser Gleichung vorkommenden Constanten hat Sarrau zuletzt folgende Werthe gegeben:

$$R = \frac{1}{273}, \quad K = 0{\cdot}016551, \quad \varepsilon = 1{\cdot}00285, \quad \alpha = 0{\cdot}001150,$$

$$\beta = 0{\cdot}000703.$$

Zur Berechnung einer Isopykne für bestimmte, auf Wasser von 4° C. bezogene Dichtigkeit d kann diese Gleichung, die ich weiter kurzweg „Clausius-Sarrau'sche Gleichung" nennen werde, folgenderweise benutzt werden. Ist m die Masse der zu dem Versuche genommenen Kohlensäure und s ihr auf das Wasser von 4° C. bezogenes specifisches Gewicht, so ist:

$$m = vs$$

und der obigen Bemerkung in Bezug auf Volumeneinheit gemäss ist bei $v = 1$ $m = 0{\cdot}001977$. Man hat also nur das aus der Gleichung:

---

[1] Sarrau, Compt. rend. 101, p. 941, 994 und 1145, 1885.

[2] Über die Beziehung dieser Gleichung zu den früher aufgestellten Formeln von Rankine, Hirn, Recknagel und v. d. Waals sehe man Clausius, l. c. p. 347.

[3] Sarrau, l. c. p. 1145.

$$\frac{0{\cdot}001977}{d} = v$$

sich ergebende Volumen v in die Clausius-Sarrau'sche Gleichung zu setzen und für verschiedene Werthe von T entsprechende p zu berechnen. Die aus den zusammengehörigen Werthen von T und p sich ergebende Curve ist die Isopykne für die Dichtigkeit d oder ganz kurz die „Isopykne d". Inwieweit die auf diese Weise berechnete Isopykne dem wirklichen Verlauf dieser Curve entspricht, davon wird gleich die Rede sein.

Auf dem dieser Abhandlung beigegebenen Diagramm sind die Temperaturen in Graden der absoluten Temperatur durch Abscissen und die Drucke in Atmosphären durch Ordinaten dargestellt worden. Die mit *AB* bezeichnete Curve ist die Verflüssigungscurve oder die Spannkraftscurve des gesättigten Dampfes der flüssigen Kohlensäure. Für den Theil der Curve zwischen —25° und +30° C. sind die Zahlen von Regnault[1] und für die niedrigeren Temperaturen als —25° C. diejenigen von Raoul Pictet[2] benutzt worden. Die mit *CD* bezeichnete Curve ist aus den von Amagat für die Kohlensäure gefundenen kleinsten Werthen des Productes aus Druck und Volumen construirt worden. Wird ein Gas bei einer höheren als die kritische Temperatur comprimirt, so nimmt bekanntlich das Product vp anfänglich ab, erreicht ein Minimum und wächst dann von Neuem. Der Druck, unter welchem dieses Product zu einem Minimum wird, hängt von der Temperatur ab und wächst mit derselben.[3] Beide Curven sind verschiedene Zweige einer und derselben Curve, da die Verflüssigungscurve ebenfalls nichts weiter als die Curve der kleinsten Werthe des Productes vp ist. Hat man nämlich eine bestimmte Menge Kohlensäure zum Theil als Flüssigkeit und zum Theil als gesättigten Dampf und befindet sich alles zusammen unter dem

---

[1] Entnommen aus: Fortschritte der Physik im Jahre 1862, 18, p. 352.

[2] R. Pictet, Ann. de chim. et de phys. (5), 13, p. 213, 1878.

[3] Nach den Messungen von Amagat (Ann. de chim. et de phys. (5) 22, p. 374, 1881) liegt dieses Minimum für Kohlensäure:

bei 35·1° C. bei 92·1 Atm.	bei 70·0° C. bei 171·0 Atm.
„ 40·2 „ „ 105·2 „	„ 80·0 „ „ 184·2 „
„ 50·0 „ „ 128·9 „	„ 90·2 „ „ 197·3 „
„ 60·0 „ „ 151·3 „	„ 100·0 „ „ 210·5 „

Drucke p, so wird bei constant bleibendem Drucke das Product vp zu einem Minimum, wenn der ganze Dampf verflüssigt worden ist.

Die Verflüssigungscurve ist convex in Bezug auf die Temperaturachse, die aus den Versuchen von Amagat abgeleitete Curve ist dagegen concav. Die Verbindung zwischen diesen beiden Curven fehlt, da die Bestimmungen von Amagat erst bei 35° C. beginnen und da die Zuverlässigkeit der Messungen von Regnault oberhalb von 30° C. angezweifelt werden muss. Der Verlauf der beiden Zweige lässt aber schliessen, dass der Inflectionspunkt der Curve, die man wegen der Rolle, welche ihr zukommt, die Hauptcurve des Diagramms nennen kann, gerade auf diesem fehlenden Stücke sich befindet.

Alle übrigen Linien auf dem Diagramm (mit Ausnahme der Linien *EF*, *GH* und *IK*, deren Bedeutung unten auseinandergesetzt werden soll) sind die Isopyknen für die Dichtigkeit von 0·025 bis 1·2, wobei, um die Rechnungen möglichst zu vereinfachen, die Dichtigkeit so gewählt worden ist, dass sie von der Isopykne 0·05 an bis zur Isopykne 1·2 immer um 0·05 wächst.

Alle Isopyknen sind sowohl von der Region der höchsten wie von der Region der niedrigsten Drucke an bis in die Nähe der Verflüssigungscurve mit Hilfe der Clausius-Sarrau'schen Gleichung berechnet worden. Die durch die Gleichung angegebene Lage von Isopyknen stimmt bei den höheren Drucken mit der Erfahrung überein. Sie gibt die durch Cailletet und Hautefeuille[1] angegebenen Dichtigkeitswerthe der Kohlensäure bei 0° und —23° C. für Drucke von 100, 200 und 300 Atmosphären wieder. Die Gleichung wird aber unbrauchbar in der Nähe der Verflüssigungscurve, indem sie die Isopyknen durch diese Curve gehen und sich schneiden lässt, was mit der Definition der Isopykne unvereinbar ist. Man würde die Lage der von der Region der höchsten Drucke kommenden Isopyknen auf der Verflüssigungscurve feststellen können, hätte man richtige Werthe für die Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes. Es liegen darüber zwar sehr sorgfältige Bestimmungen von Andreeff[2] vor, sie können aber, wie dies Sarrau mit Recht

---

[1] Cailletet u. Hautefeuille, Compt. rend. 92, p. 901, 1881.

[2] Andreeff, Ann. der Chem. u. Pharm. 110, p. 1, 1859.

hervorgehoben hat,[1] besonders bei den Temperaturen, welche an die kritische Temperatur sich nähern, unmöglich richtig sein. Andreeff hat nämlich die flüssige Kohlensäure in den bekannten Natterer'schen Glasröhren gemessen und berechnete das oberhalb der Flüssigkeit befindliche, nicht verflüssigte Gas unter der Voraussetzung der Giltigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes. Vergleicht man die aus der Gleichung der Isotherme durch Sarrau berechneten Werthe mit den von Andreeff angegebenen, so sind die Andreeff'schen Werthe beträchtlich grösser und der Unterschied wächst mit der Temperatur. So ist bei —10° C. die Dichtigkeit der Kohlensäure nach Andreeff 0·9952, nach Sarrau 0·95; bei 10° C. dagegen nach dem ersteren 0·8948, nach dem zweiten 0·785.

Obgleich die Kritik von Sarrau im Ganzen wohlbegründet ist, so wäre doch Unrecht, den ganzen Unterschied zwischen den Sarrau'schen und Andreeff'schen Werthen auf die Ungenauigkeit der Berechnungen von Andreeff zu schieben. Ich habe mich im verflossenen Jahre bei einer Untersuchung, die demnächst publicirt werden soll, der flüssigen Kohlensäure und der von Andreeff für 0° angegebenen Dichtigkeit zur Volumenbestimmung der Gefässe bedient, die ich erst nach den geschlossenen Beobachtungsreihen zerschneiden konnte, um sie mit dem Quecksilber auszuwägen. Die durch Wägung bestimmten Volumina waren nur wenig verschieden von den mit Hilfe der Kohlensäure erhaltenen Werthen, woraus ich mir den Schluss erlaube, dass die von Sarrau berechneten Werthe viel zu gering sind.

Dieses Ergebniss hat für die Darstellung von Isopyknen folgende Deutung: Die Schnittpunkte der aus der Region der höchsten Drucke gelangenden Isopyknen müssen auf der Verflüssigungscurve etwas mehr nach rechts liegen, als dies aus der Clausius-Sarrau'schen Gleichung folgt. Mit anderen Worten müssen diese Isopyknen, ehe sie in die Nähe der Verflüssigungscurve gelangen, leicht concav in Bezug auf die Temperaturachse sein und durch ihre Concavität an die Curve der kleinsten Producte von *vp* erinnern.[2]

---

[1] Sarrau, l. c. p. 1148.

[2] Nachschrift. Nachdem das Manuscript zum Drucke bereits fertig war, erschien in Compt. rend. vom 31. Mai 1886 (Vol. 102, p. 1202) eine

Keine Isopykne darf aber die Verflüssigungscurve schneiden. Es müssen desshalb sämmtliche von der Region der höchsten Drucke gelangenden Isopyknen in der Nähe der Verflüssigungscurve einen Wendepunkt haben, von jetzt an in Bezug auf die Temperaturachse convex sein und in ihrem weiteren Verlauf sich dicht an die Verflüssigungscurve anschliessen. Von diesem Verhalten der Isopyknen sagt die Clausius-Sarrau'sche Gleichung gar nichts.

Ebenso lässt sie uns im Stich, wenn wir, die von der Region der niedrigsten Drucke kommenden Isopyknen verfolgend, in die Nähe der Verflüssigungscurve gelangen. Die Gleichung lässt die Isopyknen diese Curve schneiden, führt also wieder zu einem unmöglichen Resultate. Wir müssen desshalb auch hier annehmen, dass die aus der Region der niedrigsten Drucke gelangenden Isopyknen schwach concav in Bezug auf die Temperaturachse sind, in der Nähe der Verflüssigungscurve einen Wendepunkt haben, in ihrem weiteren Verlaufe sich an diese Curve anschliessen und ganz sowie dieselbe in Bezug auf die Temperaturachse convex sind.

Abhandlung von Cailletet und Mathias, die zum Theil zu ihrem Gegenstande die Bestimmung der Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure unter dem Drucke des gesättigten Dampfes hat.

Die von den Verfassern benutzte Methode gestattete den von Andreeff begangenen Fehler zu eliminiren. Die erhaltenen Werthe sind beträchtlich grösser als die von Sarrau berechneten, wie es folgende Tabelle zeigt:

Temperatur	—10° C.	+10° C.	+30° C.
Sarrau	0·950	0·785	0·461
Cailletet und Mathias	0·960	0·842	0·53
Andreeff	0·9952	0·8948	—

Während Cailletet den Grund der Abweichung der von ihm und Mathias erhaltenen Werthe von den Sarrau'schen in den Schwierigkeiten, mit denen die Versuche bei niedrigen Temperaturen verbunden sind, sucht, folgt diese Abweichung vielmehr mit Nothwendigkeit aus dem im Texte Gesagten.

Sämmtliche Isopyknen, also sowohl aus der Region der höchsten wie der niedrigsten Drucke vereinigen sich, indem sie in die Nähe der Verflüssigungscurve gelangen, zu einem Bündel dicht aneinander sich anschliessender Curven, ohne jedoch zu einer Curve zusammenzufallen. In wie kleine Distanzen sie aneinanderkommen, davon wird weiter unten die Rede sein.

In Bezug auf den Verlauf der Isopyknen in der Region der höheren Temparaturen ist Folgendes zu bemerken: Auf dem Diagramm schneidet die Isopykne 0·5 den oberen Zweig der Hauptcurve bei 84° C. In Wirklichkeit kann dies nicht der Fall sein. Dies ergibt sich übrigens aus folgender Betrachtung: Setzt man in die Clausius-Sarrau'sche Gleichung diejenigen Werthe von Constanten, welche nach Sarrau[1] allein aus den Versuchen von Amagat sich ergeben und folglich fast denselben Grad von Wahrscheinlichkeit wie die ebenfalls aus den Amagat'schen Versuchen abgeleitete Curve der kleinsten Werthe von vp haben, so findet man, dass die Isopykne 0·5 auch bei 100° C. noch unterhalb der Hauptcurve liegt. Für die Berechnung der in dieser Abhandlung benutzten Constanten hat Sarrau die Versuche von Amagat mit denjenigen von Regnault und von Cailletet und Hautefeuille combinirt, also mit den Versuchen, welche mit den Beobachtungsfehlern von ganz verschiedener Ordnung behaftet sind. Und wenn dadurch das allgemeine durch das Diagramm gelieferte Bild an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat, so ist die relative Lage der Isopyknen bei den höheren Temparaturen zu dem oberen Zweig der Hauptcurve unsicherer geworden.

Das ganze Diagramm gibt also einen allgemeinen Begriff von jedem Zustande, in welchem die Kohlensäure bei den Temperaturen zwischen —50° und +100° C. und bei den Drucken zwischen 10 und 400 Atmosphären sich befinden kann. Durch die Bewegung auf einer Ordinate gelangt man von einer Isopykne zur anderen durch blosse Druckänderung, dagegen durch Bewegung auf einer Abscisse erreicht man dasselbe durch blosse Temperaturänderung. Hiermit gibt der Übergang von einer zur anderen Isopykne in verticaler oder horizontaler Richtung sofort einen Begriff von der

[1] Sarrau, l. c. p. 944.

Compressibilität der Substanz und ihrer Ausdehnbarkeit durch Wärme im betreffenden Orte des Diagramms.

Der gewöhnlichen, seit Andrews populär gewordenen Auffassung zufolge heisst dasjenige, was auf der linken Seite des Diagramms oberhalb der Verflüssigungscurve bis zu der durch die sogenannte kritische Temperatur (30·92° C.) geführten Ordinate liegt, Flüssigkeit und Alles, was ausserhalb dieser Schranke sich befindet, Gas.

Die nähere Betrachtung des Diagramms und der durch die Isopyknen angegebenen Eigenschaften des Körpers zeigt, dass diese Auffassung eine irrige ist und dass, wenn wir auf dem Diagramm zwei Zustände der Materie unterscheiden wollen, diese beiden Zustände nicht durch die besagte Ordinate von einander getrennt sind, sondern durch die Hauptcurve des Diagramms. Mit anderen Worten trennt diese Curve das ganze durch das Diagramm versinnlichte Gebiet in zwei Theile: Alles, was unterhalb von ihr sich befindet, ist Gas und alles, was oberhalb von ihr liegt, ist Flüssigkeit.

Zu diesem Resultate führt zuerst die Betrachtung der Zusammendrückbarkeit der Substanz.

Untersucht man nämlich die Geschwindigkeit, mit welcher die Dichtigkeit sich ändert, d. h. bildet man die Quotienten aus der Dichtigkeitsänderung in die Druckänderung, so findet man, dass der Quotient

$$\frac{d_1 - d}{p_1 - p}$$

in welchem d_1 und d zwei den benachbarten Isopyknen entsprechende Dichtigkeiten und $p_1 - p$ die auf der Ordinate zwischen ihnen gemessene Druckdifferenz bedeuten, ganz denselben Änderungen unterliegt ohne Rücksicht darauf, ob die Ordinate rechts oder links von der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate sich befindet.

Die nachstehende Tabelle, welche nur so weit gerechnet ist, wie es der Verlauf der Isopyknen gestattet, gibt Zeugniss davon.

d_1-d	$\frac{d_1-d}{p_1-p}$ bei der absoluten Temperatur von					
	273°	293°	313°	333°	353°	373°
0·05—0·025	0·00257	0·00230	0·00208	0·00190	0·00175	0·00162
0·1 —0·05	352	295	254	223	192	181
0·15—0·1	—	438	340	279	245	207
0·2 —0·15	—	732	472	350	285	233
0·25—0·2	—	—	674	433	320	255
0·3 —0·25	—	—	0·01004	519	353	270
0·35—0·3	—	—	1453	587	372	273
0·4 —0·35	—	—	1838	608	368	266
0·45—0·4	—	—	1792	573	344	247
0·5 —0·45	—	—	1344	494	306	223
0·55—0·5	—	—	0·00901	403	262	195
0·6 —0·55	—	—	600	319	219	167
0·65—0·6	—	—	412	250	181	142
0·7 —0·65	—	—	269	185	141	115
0·75—0·7	—	0·00390	227	161	126	103
0·8 —0·75	—	234	160	122	099	084
0·85—0·8	—	165	122	097	081	—
0·9 —0·85	—	127	098	080	—	—
0·95—0·9	0·00114	088	072	—	—	—
1·0 —0.95	087	070	052	—	—	—
1·05—1·0	065	054	—	—	—	—
1·1 —1·05	049	—	—	—	—	—
1·15—1·1	038	—	—	—	—	—

Der Quotient nimmt also zu, wenn man vom unteren Theile des Diagramms aufsteigt, ohne Rücksicht darauf, ob man sich auf der linken oder rechten Seite der besagten Ordinate befindet und dann, nachdem er den grössten Werth erreicht hat, beginnt er abzunehmen. Zeichnet man die Curven der gleichen Quotienten von $\frac{d_1-d}{p_1-p}$, so bekommt man wieder Curven, die ähnlich wie die Hauptcurve des Diagramms unten convex und oben concav in Bezug auf die Temperaturachse sind. Die als Beispiel davon auf dem Diagramm angegebene und mit *GH* bezeichnete punktirte Curve ist die Curve des Quotienten 0·0008. Wir finden also keinen specifischen Unterschied im Verhalten des Körpers auf den beiden Seiten der durch die kritische Temperatur gelegten Ordinate. Auch in Bezug auf die Änderung, die der Quotient $\frac{d_1-d}{p_1-p}$ mit der

Temperatur erleidet, ist kein specifischer Unterschied zu constatiren. Ein Blick auf die oben angeführte Tabelle zeigt, dass der Quotient auf dem ganzen Diagramm ganz langsam mit der Zunahme der Temperatur abnimmt.

Untersucht man den Compressibilitätscoëfficienten, welcher mit dem obigen Quotienten nicht verwechselt werden darf,[1] so findet man, dass er Änderungen derselben Art erleidet, sowohl auf der linken, wie auf der rechten Seite der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate. Die nachfolgende Tabelle überzeugt uns davon.

Isopyknen, zwischen welchen k giltig ist	k bei der absoluten Temperatur von		
	273°	323°	373°
0·05—0·025	0·004072000	0·002648000	0·001872000
0·1 —0·05	1391000	792600	521500
0·15—0·1	—	340800	199200
0·2 —0·15	—	223200	112000
0·25—0·2	—	176000	73510
0·3 —0·25	—	151500	51890
0·35—0·3	—	132600	37570
0·4 —0·35	—	108700	27370
0·45—0·4	—	80180	19850
0·5 —0·45	—	53340	14280
0·55—0·5	—	33710	10230
0·6 —0·55	—	21010	7320
0·65—0·6	—	13280	5250
0·7 —0·65	—	7980	3630
0·75—0·7	—	6020	2850
0·8 —0·75	—	3840	2010
0·85—0·8	—	2650	—
0·9 —0·85	—	1880	—
0·95—0·9	0·000002635	1530	—
1·0 —0·95	1812	—	—
1·05—1·0	1229	—	—
1·1 —1·05	926	—	—
1·15—1·1	639	—	—

Die auf dem Diagramm mit *JK* bezeichnete punktirte Curve verbindet alle Orte, wo der Compressibilitätscoëfficient den Werth

[1] Ist das Volumen des Körpers unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei der Versuchstemperatur gleich v und bei den Drucken p_1 und p_2 und derselben Temperatur gleich v_1 und v_2, so ist der Compressibilitätscoëfficient gegeben durch die Gleichung

$$k = \frac{1}{v} \cdot \frac{v_1 - v_2}{p_2 - p_1}$$

0·0000026 hat. Sie dient als Beispiel dafür, dass keine Discontinuität auf der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate vorhanden ist. Während dieser Coëfficient, gerechnet zwischen denselben benachbarten Isopyknen, mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, wächst er, wenn wir beim constanten Druck das Diagramm in der Richtung der zunehmenden Temperatur durchschreiten. Bei höherer Temperatur ist also die Kohlensäure compressibler als bei der niedriger.[1]

Untersucht man die Kohlensäure in Bezug auf die Ausdehnbarkeit durch Wärme, so findet man auch in dieser Hinsicht keinen specifischen Unterschied auf den beiden Seiten der besagten Ordinate. Die nachstehende Tabelle, welche den nach der Formel

$$\frac{v_1 - v}{v} \cdot \frac{1}{t_1 - t} = \frac{d - d_1}{d_1} \cdot \frac{1}{t_1 - t} = \alpha$$

gerechneten Coëfficienten bei den Drucken von 50, 70 und 100 Atmosphären darstellt, gibt ein Zeugniss davon.

$d-d_1$	α bei den Drucken von		
	50	70	100 Atm.
1·2 —1·15	0·00414	0·00399	0·00395
1·15—1·1	455	455	433
1·1 —1·05	529	518	501
1·05—1·0	625	610	610
1·0 —0·95	752	721	658
0·95—0·9	896	829	783
0·9 —0·85	1131	1070	980
0·85—0·8	1389	1250	1116
0·8 —0·75	2222	2040	1234
0·75—0·7	—	2404	1831
0·7 —0·65	—	5208	1924
0·65—0·6	—	—	2604
0·6 —0·55	—	—	3636
0·55—0·5	—	—	4000
0·5 —0·45	—	—	4630
0·45—0·4	—	—	5000
0·4 —0·35	—	—	3861
0·35—0·3	—	—	2778
0·3 —0·25	—	0·07407	1786
0·25—0·2	—	2841	1111
0·2 —0·15	—	1333	—
0·15—0·1	0·01136	—	—

[1] Dasselbe Verhalten (d. h. dass der Compressibilitätscoëfficient mit der Temperatur wächst, dagegen langsam abnimmt, wenn der Druck grösser wird) ist bekanntlich durch Amagat (Ann. de chim. et de phys. (5) 11, p. 520, 1877) auch bei anderen Flüssigkeiten gefunden worden.

Wir stossen also auf der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate auf keine Discontinuität in keiner Hinsicht und wir können desshalb dieser Ordinate keine specifische Bedeutung beilegen. Es berechtigt uns nichts, diese Ordinate als die Grenze zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande anzunehmen. Der Begriff der kritischen Temperatur als einer Temperatur, oberhalb welcher die Verflüssigung eines Gases unmöglich ist, erscheint desshalb als unbegründet. Und in demselben Grade, in welchem die Aufstellung dieses Begriffes durch Andrews für die Verflüssigung der permanenten Gase förderlich gewesen ist, indem sie gewisse Winke in Bezug auf die dem Experimente zu legende Richtung ertheilte, in demselben Grade würde jetzt das Festhalten an der Interpretation, welche Andrews der von ihm selbst entdeckten Thatsache beigelegt hat, der weiteren Entwicklung der Wissenschaft hinderlich sein.[1]

Untersuchen wir dies genauer.

Andrews hat die Interpretation der kritischen Temperatur als derjenigen, oberhalb welcher keine Verflüssigung des Gases möglich ist, auf zwei Thatsachen begründet: auf der Unmöglichkeit, die Bildung des Meniscus bei der Kohlensäure bei einer höheren Temperatur als 30·92° C. zu bemerken und auf der Gestalt der Isotherme.

Jamin[2] hat aber bereits mit Recht bemerkt, dass die erstere von diesen Thatsachen gar nichts beweist, dass ein Gas bei genügendem Druck auch oberhalb dieser Temperatur verflüssigbar ist und dass nur ein durch Andrews unberücksichtigt gelassener Umstand es zu sehen verhindert. Dieser Umstand besteht darin, dass, während bei den niedrigeren Temperaturen die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes eine geringere als die der erzeugten Flüssigkeit ist, in der Nähe der kritischen Temperatur der Unterschied zwischen beiden Dichtigkeiten sehr

---

[1] Es wird kaum nöthig sein hinzuzufügen, dass die von Mendelejeff gegebene Auffassung des Begriffes der kritischen Temperatur (vgl. O. E. Meyer kinetische Theorie der Gase, p. 64—65) noch weniger mit der im Text entwickelten Auffassung vereinbar ist.

[2] Jamin, Compt. rend. 96, p. 1448, 1883. Auch in Exner's Repertorium, 19, p. 723, 1883.

klein[1] wird. Bei der kritischen Temperatur kann also aus optischen Gründen die Bildung der Flüssigkeit nicht mehr wahrgenommen werden. Anderseits, in Folge der Kleinheit dieses Unterschiedes zwischen beiden Dichtigkeiten kann die Ausscheidung der Flüssigkeit aus dem gesättigten Dampfe nnd die Bildung des Meniscus nicht erfolgen.

Ein Blick auf das Diagramm bestätigt dies aufs Vollständigste. Während z. B. bei 272°, d. h. —1° C. die Isopyknen 0·1 und 0·9 der Verflüssigungscurve sich nähern, also der Dichtigkeitsunterschied zwischen Gas und Flüssigkeit 0·8 beträgt, nähern sich ihr bei der kritischen Temperatur, bei welcher unter dem kritischen Druck die Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure etwa 0·5 beträgt,[2] die Isopyknen 0·4 und 0·5. Noch ungünstiger gestalten sich die Verhältnisse für die Curve der kleinsten Producte von *vp*, da hier die ihr benachbarten Isopyknen immer mehr auseinander gehen und weil der Unterschied der Dichtigkeit auf den beiden Seiten der Hauptcurve immer kleiner wird.

Was die zweite Thatsache, auf welche Andrews sich stützte, und zwar die Gestalt der Isotherme unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur anbetrifft, so beweist sie ebenfalls nichts. Da der Unterschied zwischen der Dichtigkeit der durch die Condensation erzeugten Flüssigkeit und derjenigen des gesättigten Dampfes oberhalb der kritischen Temperatur fast verschwindend klein wird, so ist kein Grund mehr für die Bildung der charakteristischen Biegung, welche in der Isotherme unterhalb der kritischen Temperatur die eingetretene Verflüssigung kennzeichnet, vorhanden. Diese Biegung wird gerade durch den merklichen Unterschied in der Dichtigkeit hervorgerufen.

---

[1] Dass dieser Unterschied — entgegen der gewöhnlichen Annahme — nicht gleich Null wird, davon wird später die Rede sein.

[2] Nach Cailletet und Mathias (l. c.) soll die Dichtigkeit der Kohlensäure bei dem kritischen Punkt gleich 0·46 sein, doch ist diese Zahl viel zu klein. Sie ist nicht durch Messung erhalten worden, sondern folgt aus einer Betrachtung, welche die Gleichheit der Dichtigkeit des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit bei dem kritischen Punkt voraussetzt. Die aus den Cailletet'schen Versuchen abgeleiteten Interpolationsformeln liefern für den kritischen Punkt für die Flüssigkeit 0·51 und für den gesättigten Dampf 0·361.

Die beiden von Andrews angeführten Gründe zur Bekräftigung seiner Auffassung des Begriffes der kritischen Temperatur erweisen sich also als nicht stichhältig.

Einen viel ernsteren Einwand gegen die in dieser Abhandlung auseinandergesetzte Auffassungsweise würde man im ersten Augenblick aus der Lehre von der Verdampfungswärme hernehmen können. Man behauptet gewöhnlich, dass es von der kritischen Temperatur an und darüber keine latente Wärme mehr gebe. Wo der erzeugte gesättigte Dampf dieselbe Dichtigkeit wie die erzeugende Flüssigkeit hat, erscheint keine Wärme zur Vollführung dieser Zustandsänderung nothwendig. Es kann desshalb keine Rede von dem flüssigen Zustande oberhalb der kritischen Temperatur sein.

Darauf lässt sich in erster Reihe erwiedern, dass die Behauptung von dem Nullwerden der Verdampfungswärme bei der kritischen Temperatur den Beobachtungen durchaus nicht entspricht.

In meiner Abhandlung „Über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel“ habe ich einen Fall einer solchen Zustandsänderung beim flüssigen Stickstoff beschrieben. Da dieser Fall mit der vorliegenden Betrachtung im Zusammenhang steht, so erlaube ich mir die betreffende Stelle aus der erwähnten Abhandlung hier wörtlich anzuführen:

„Bei einem Versuche konnte die Auflösung der Flüssigkeit in Gas sehr scharf beobachtet werden. Die Flüssigkeit wurde unweit unterhalb —146° erhalten und dann durch Verlangsamung des Ganges der Pumpen und Hinzulassung des Gases immer wärmer gemacht. Nachdem das Galvanometer —145·2° und das Manometer 33·7 Atmosphären zeigten und die Flüssigkeit nur durch die Lichtbrechung erkannt werden konnte, wurde der Hahn so gelassen, dass der Druck ganz langsam abnahm, während die Temperatur der Flüssigkeit infolge der erwärmenden Einwirkung des Äthylens noch immer stieg. Nun wurde beobachtet:

Temperatur.....	—145·2	145·15	144·9° C.	
Druck in Atmosphären .	33·67	33·62	33·55	33·47.

Von der Flüssigkeit sah man dann nichts. Einen Augenblick nachher ging durch den Theil der Röhre, welcher die Flüssigkeit enthielt, ein Schimmer, der Meniscus wurde deutlich, das Niveau der Flüssigkeit sank tief hinunter, indem der grösste Theil in eine dicke Dampfwolke verwandelt wurde. Das Manometer zeigte 33·33 Atmosphären. Die ganze Umwandlung vollzog sich also ohne Druckänderung. Sofort begonnene Bestimmungen zeigten, dass die Temperatur des übrig gebliebenen Restes der Flüssigkeit sank, und man beobachtete weiter:

Temperatur	—145·2	145·1	145·2	145·25	145·3	145·55	145·85° C.
Druck in Atmosphären	33·3	33·28	33·27	33·25	33·24	33·21	33·34

bis zuletzt gleich nach der letzten Ablesung alle Flüssigkeit verdampft war.“[1]

Wie man sieht, vollzog sich diese Zustandsänderung nicht ohne Wärmeverbrauch.

Ich bin fest überzeugt, dass die Verwandlung einer Flüssigkeit in den gesättigten Dampf bei der kritischen Temperatur ohne eine — wenn auch unmessbar kleine — Druckabnahme oder Wärmeabsorption unmöglich ist und dass eine solche Verwandlung sich an die Erscheinungen anschliesst, welche bei der Expansion einer comprimirten Gasmenge in Folge der inneren Arbeit auftreten. Bekanntlich ist es unmöglich, ein Gas zu expandiren, ohne dass dabei Wärme absorbirt wird. Ich glaube, dass zwischen beiden Erscheinungen, der Verdampfungswärme einer Flüssigkeit und der infolge der Expansion eines Gases stattgefundenen Absorption der Wärme kein specifischer Unterschied vorhanden ist und dass beide Erscheinungen nur verschiedene Stufen eines und desselben Processes, der Überwindung der Molecularkräfte, repräsentiren. Die Verdampfungswärme ist desshalb beim Überschreiten der kritischen Temperatur nicht gleich Null, sondern sie convergirt gegen die Expansionswärme, d. h. gegen die Wärmeabsorption, welche eine bis zu fast derselben Dichtigkeit, wie die Flüssigkeit comprimirte Gasmenge bei der unmessbar kleinen Druckabnahme hervortreten lässt.

---

[1] Wroblewski, Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. 91. p. 698, 1885; auch Wied. Ann. 25, p. 398, 1885.

Zweitens ist die Dichtigkeit der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes bei der kritischen Temperatur nicht gleich, da die entsprechenden Isopyknen auf den verschiedenen Seiten der Hauptcurve liegen und mit einander nicht zusammenfallen.

Es muss aber noch ein Umstand berücksichtigt werden. Wie bereits gesagt worden ist, wird die Hauptcurve weder in ihrem unteren, noch im oberen Zweig durch keine Isopykne geschnitten. Die Isopykne 0·5, welche ungefähr der Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure bei dem kritischen Punkte entspricht, kommt gleich ganz in die Nähe des oberen Zweiges der Hauptcurve des Diagramms und folgt ihr in gleicher Richtung, soweit es die Versuche von Amagat, welche leider über 100° C. nicht hinausgehen, zu schliessen erlauben.

Unsere Kenntnisse in Bezug auf Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur bei der Kohlensäure sind nur als annäherungsweise richtige zu betrachten. Wird einmal diese Beziehung in viel weiteren Grenzen und mit viel grösserer Genauigkeit als dies bis jetzt der Fall war, ermittelt worden sein, so kann sich ergeben, dass die durch den kritischen Punkt hindurchgehende Isopykne sich vollständig an den oberen Zweig der Hauptcurve anschliesst.

Nimmt man jetzt in Betracht, dass die Molekularkräfte, welche den Aggregatzustand des Körpers bedingen und welche ihrem Wesen nach Attractionskräfte sind, nur Functionen der Entfernung der einzelnen Körpertheilchen, also Functionen der Dichtigkeit, nicht aber Functionen der Temperatur sein können[1], so ist kein Grund vorhanden, warum der Körper, solange er dieselbe Dichtigkeit behält, seinen Aggregatzustand ändern sollte[2]. Man könnte desshalb mit vollständigem Recht

---

[1] Vergl. schöne Bemerkung bei v. d. Waals (l. c. p. 62): „Dass a (Attraction der Körpertheilchen) nicht von t (Temperatur) abhängt, ist schon aus der Bedeutung desselben klar. Wenigstens werden wir kaum der Attraction die eigenthümliche Eigenschaft, eine Temperaturfunction zu sein, zuerkennen".

[2] Selbstverständlich beschränken sich hier diese Betrachtungen nur auf den Zusammenhang zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande der Materie.

jeden beliebigen Punkt der durch den kritischen Punkt hindurchgehenden Isopykne von 30·92° C. an hinauf als den „kritischen Punkt" bezeichnen. Daraus aber würde nicht folgern, dass man bei diesem neuen kritischen Punkte den Meniscus noch ebensogut beobachten könne, wie bei 30.92° C., da bei diesem neuen Punkte die benachbarten Isopyknen viel weiter von einander entfernt sind, als bei der kritischen Temperatur.

Es wird desshalb viel richtiger sein, dem Begriffe des kritischen Punktes der Andrews'schen Auffassung nicht beizupflichten und darunter nur die Temperatur zu verstehen, bei welcher unter dem Sättigungsdrucke die Bildung des Meniscus noch wahrgenommen werden kann. Statt dessen kann aber ein neuer Begriff eingeführt werden: die kritische Dichtigkeit oder die kleinste Dichtigkeit, welche der Körper als Flüssigkeit haben kann. Die dieser Dichtigkeit entsprechende Isopykne, welche mit Recht als kritische Isopykne bezeichnet werden kann, schliesst sich der Hauptcurve des Diagramms in ihrem ganzen Verlaufe an.

Es ist also klar, dass auch bei 100° C. die Überführung der Kohlensäure aus der kritischen Dichtigkeit in eine geringere — je nachdem diese Überführung durch Druckabnahme oder Temperaturerhöhung geschieht — ohne Wärmeabsorbtion oder Wärmezufuhr nicht erfolgen kann.

Wir sehen also, dass die in dieser Abhandlung entwickelte Auffassungsweise mit Thatsachen in keinem Widerspruch steht.[1]

Die Unhaltbarkeit der Andrews'schen Auffassung ergibt sich übrigens aus der aufmerksamen Beobachtung der Vorgänge bei dem kritischen Punkt. Ich muss mit besonderem Nachdrucke betonen, dass nichts schwieriger und trügerischer ist, als eine präcise Angabe der kritischen Temperatur und des kritischen

---

[1] Das Diagramm lässt nur einen Umstand nicht aufgeklärt, und zwar dass die Curve des grössten Quotienten von $\frac{d_1-d}{p_1-p}$, welche mit *EF* bezeichnet ist, nicht mit der Curve der kleinsten Producte von *vp* zusammenfällt. Dieser Umstand wird seine Aufklärung erst dann finden, wenn die Gleichung der Isotherme für die Kohlensäure eine definitive Form erhalten hat.

Druckes. Ich habe in der bereits oben citirten Abhandlung „Über den Gebrauch etc." auf die Schwierigkeiten, mit welchen diese Bestimmung verbunden ist, aufmerksam gemacht. Diese Schwierigkeiten sind keineswegs experimenteller Art, sondern sie sind Folgen der ganzen Unbestimmtheit, welche auf dem Begriffe des kritischen Punktes haftet. Zur Begründung dieses erlaube ich mir noch eine Schilderung aus der citirten Abhandlung anzuführen.

Verflüssigt man ein Gas wie Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenoxyd in einer unten zugeschmolzenen, in das durch Verdampfen abgekühlte Äthylen eingetauchten Glasröhre, so steigt die Säule des verflüssigten Gases nicht über eine gewisse, höchstens 1—2 Ctm. von dem Niveau des Äthylens entfernte Stelle hinauf, da an dieser Stelle die Glasröhre eine Temperatur hat, welche für das betreffende Gas die kritische ist. „Je schwieriger verflüssigbar das Gas ist, desto näher von dem Niveau des Äthylens befindet sich diese Stelle. Sucht man durch Vergrösserung des Druckes, unter welchem das Gas sich befindet, die Flüssigkeitssäule zu erhöhen, so wird der Meniscus flacher, dann verschwommen und zuletzt verschwindet er. Macht man jetzt den Druck durch Herauslassen von Gas etwas kleiner, so kommt der Meniscus nahezu an derselben Stelle, auf welcher er verschwunden war, wieder zum Vorschein." Nachdem darauf aufmerksam gemacht worden ist, dass „das Verschwinden des Meniscus in dem soeben beschriebenen Falle lediglich eine optische Erscheinung ist und nur dadurch entsteht, dass die Dichtigkeit des Gases in der unmittelbar auf der Flüssigkeit liegenden Schicht sich der Dichtigkeit der obersten Schicht der Flüssigkeit nähert", heisst es an dem angeführten Orte weiter:

„Das Verschwinden des Meniscus ist, wie gesagt, nicht momentan. Er wird zuerst verschwommen und undeutlich, und nachdem er verschwunden ist, kann noch die Stelle, wo er sich befindet, leicht mit blossem Auge erkannt werden, wenn man hinter den Apparat eine angezündete Kerze bringt, dann das Auge etwas unter- oder oberhalb der Meniscusstelle hält und durch diese Stelle nach oben oder nach unten sieht. Wird der Versuch in meinem alten Apparate in der engen Glasröhre gemacht, so sieht man es noch besser, da infolge der verschiedenen Lichtbrechung die Röhre oberhalb und unterhalb dieser Stelle einen

anderen scheinbaren inneren Durchmesser hat. Erst nachdem der Gasdruck um ein paar Atmosphären grösser geworden, ist nichts zu unterscheiden. Wir haben nichtsdestoweniger unten die Flüssigkeit, deren Dichte mit der Höhe der Säule von Schicht zu Schicht abnimmt, dann an einer Stelle der Röhre eine Schicht, wo die Flüssigkeit wahrscheinlich continuirlich in das Gas übergeht und schliesslich das Gas mit der von Schicht zu Schicht abnehmenden Dichtigkeit. Die Abnahme der Dichtigkeit im Gas ist durch die Temperaturvertheilung in der Röhre veranlasst."[1]

Man möge nun sagen, auf welches Moment aus dem hier geschilderten Vorgange die Andrews'sche Auffassung des kritischen Punktes Anwendung finden könnte. Ist es das Moment, in welchem der Meniscus verschwommen wird oder das Moment, in welchem es bereits unsichtbar und dessenungeachtet noch vorhanden ist?[2] Aus dieser Beschreibung des Vorganges geht nur eins klar hervor, und zwar, dass, wenn der Begriff des kritischen Drückes irgend einen Sinn haben soll, er nur den Druck, unter welchem man das Gas von der Flüssigkeit nicht mehr zu unterscheiden vermag, bedeuten kann, nicht aber den Druck, unter welchem keine weitere Verflüssigung des Gases möglich wäre. Und wenn die kritische Temperatur nur als diejenige zu bezeichnen ist, welche dem kritischen Druck entspricht, so ist es ebenfalls lediglich die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit von dem Gase optisch nicht mehr zu unterscheiden ist, nicht aber die Grenze für die Verflüssigbarkeit des Gases.

Das Nichtbeachten dieses Umstandes hat bereits zu manchem irrigen Schluss auf verschiedenen Gebieten der Physik geführt. Das Verschwinden des Meniscus infolge der Druckzunahme des auf der Flüssigkeit lagernden Gases ist z. B. durch Cailletet mit der Verwandlung der Flüssigkeit in Gas verwechselt worden und hat ihn zur Behauptung verleitet, man könne durch die Zunahme des Gasdruckes die Flüssigkeit, welche unter

---

[1] v. Wroblewski, Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. 91, p. 691 bis 692, 1885; auch Wied. Ann. 25, p. 393—394, 1885.

[2] Aus diesem Grunde sind alle numerischen Angaben über den kritischen Zustand von einer gewissen Subjectivität nicht frei, die bei allen theoretischen Betrachtungen (wie z. B. bei der v. d. Waals'schen Theorie der übereinstimmenden Zustände) nicht ausser Acht gelassen werden soll.

diesem Gase sich befindet, im Gas zu einem homogenen Ganzen auflösen.[1] Derselbe Fehler hat sich später in die Betrachtungen von van der Waals eingeschlichen, indem dieser berühmte Forscher, sich auf den Standpunkt von Cailletet stellend, aus den Versuchen mit Gasgemischen einen ähnlichen Satz abgeleitet hat, welcher leider im Widerspruch mit den Thatsachen steht oder wenigstens aus dem Versuche, welcher ihm zur Grundlage liegt, keineswegs folgt.[2] Dasselbe muss gesagt werden von der von Kundt behaupteten Möglichkeit, die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mittelst Gasdruckes, welches wir ohne grosse Schwierigkeiten erreichen können, auf Null zu bringen und mithin die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in den Cagniard de

---

[1] Cailletet, Compt. rend. 90, p. 210—211, 1880.

[2] Dieser Satz lautet: „Alle Körper können sich mit einander mengen, sobald der Druck einen gewissen Werth übersteigt" (v. d. Waals l. c. p. 142—146). Der Versuch, aus welchem dieser Satz abgeleitet worden ist, besteht darin, dass man ein Gasgemisch — welches bei den Versuchen von Cailletet aus 5 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Luft und bei den Versuchen von v. d. Waals, aus 9 Vol. CO_2 und 1 Vol. Luft oder aus 7 Vol. CO_2 und 3 Vol. ClH bestand — comprimirt, bis ein Theil des Gemisches flüssig wird. Diese Flüssigkeit ist nichts anderes als stark mit anderem Gase gesättigte Kohlensäure. Wird das Comprimiren weiter fortgesetzt, so verschwindet der Meniscus und die Röhre sieht homogen aus. Aus diesem Versuche folgt aber nicht, dass die Flüssigkeit sich im Gas zu einem homogenen Ganzen aufgelöst hat. Denn lässt man jetzt den Druck — wie ich es neulich gezeigt habe — langsam abnehmen, so wird ein neuer Meniscus auf einer viel höheren Stelle der Glasröhre, in welcher der Versuch gemacht wird, sichtbar und man bemerkt auf der alten Flüssigkeit jetzt eine neue Flüssigkeit, welche ein ganz anderes optisches Verhalten zeigt und durch eine scharfe Meniscusfläche von der ursprünglichen Flüssigkeit getrennt ist. Die neu hinzugekommene Flüssigkeit hat eine andere Zusammensetzung. Nachdem die beiden Flüssigkeiten einige Zeit getrennt bleiben, beginnen von der Trennungsfläche Bläschen aufzusteigen, wodurch zum Schluss aus beiden Flüssigkeiten eine homogene Flüssigkeit entsteht.

Die also bei der Druckzunahme verschwundene Flüssigkeit hat sich nicht nur in dem auf ihr lagernden Gase nicht aufgelöst und mit ihm nicht gemengt, sondern sie hat ihre Meniscusfläche vollständig erhalten und ist von der neu zugekommenen Flüssigkeit während der ganzen Zeit der Nichtsichtbarkeit getrennt geblieben. Näheres darüber in meiner Abhandlung „Über das Verhalten der flüssigen atmosphärischen Luft" Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. 92, p. 639, 1885; auch Wied. Ann. 26, p. 134, 1885.

la Tour'schen Zustand überzuführen,[1] wie auch von der daraus abgeleiteten Schlussfolgerung, man könne eine Flüssigkeit bei hinreichend hohem Gasdruck durch Zuführen einer beliebig kleinen Wärmemenge verdampfen.[2] Alle diese Behauptungen beruhen, wie gesagt, auf der Verwechslung des optischen Verschwindens des Meniscus mit der Verwandlung der Flüssigkeit in Gas.

Auch können die Versuche von Hannay und Hogarth über die angebliche Löslichkeit fester Körper in Gasen — soweit ich diese Versuche aus dem in den Beiblättern zu Wied. Ann. (4, p. 335—336, 1880) befindlichen Referate beurtheilen kann — sehr einfach erklärt werden. Wenn die englischen Verfasser finden, dass der in einer Flüssigkeit gelöste feste Körper — solange der hinreichende Druck herrscht — selbst bei um 130° höherer Temperatur als der kritische Punkt gerade wie vorher in der Lösung festgehalten wird und erst bei plötzlicher Erniedrigung des Druckes in Gestalt von Schnee fällt oder sich an der Glaswand festsetzt, so ist dies nur die Folge davon, dass die Dichtigkeit des Lösungsmittels bei dieser Temperatur kleiner als die kritische noch nicht geworden ist. Der Körper blieb also noch immer in der Flüssigkeit aufgelöst und erst nachdem durch die Druckabnahme die Flüssigkeit zu Gas wurde, fand die Ausscheidung des festen Körpers statt.

Die Betrachtung des Diagramms führt uns noch zu einer interessanten Consequenz.

Herr Hofrath Stefan hat bereits vor einem Jahre gezeigt, dass, wenn eine Flüssigkeit unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes sich befindet und durch eine scharf sichtbare Meniscusfläche vom Dampf getrennt ist, dessen Dichte ein continuirlicher Übergang in der Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Dampf vorhanden sein müsse.

---

[1] Kundt, Wied. Ann. 12, p. 549, 1881, auch p. 540, wo der von Cailletet beschriebene Versuch mit dem Verschwinden des Meniscus zur Grundlage für die ganze Betrachtung genommen wird.

[2] Kundt, l. c. p. 550. Dass die Kundt'schen Versuche anders aufgefasst werden müssen und ihre Erklärung in der von mir angegebenen Beziehung zwischen den Absorptions- und Capillaritätserscheinungen finden, habe ich noch im Jahre 1882 gezeigt. Compt. rend. 95, p. 284—287 und p. 342—343, 1882.

Ein Blick auf das Diagramm bestätigt dies auf das Vollständigste. Nehmen wir an, wir hätten im geschlossenen Raume flüssige Kohlensäure unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes. Es sei die Temperatur, bei welcher wir diese Betrachtungen anstellen wollen, gleich 0° C. Dann ist die Dichte der Flüssigkeit gleich 0·925 und diejenige des gesättigten Dampfes 0·0879.[1] Da sowohl die Flüssigkeit wie das Gas unter demselben Drucke stehen, so sind die beiden Punkte auf dem Diagramm, welche diese beiden Zustände der Kohlensäure angeben, unmessbar nahe von einander entfernt, sie befinden sich aber auf den entgegengesetzten Seiten der Hauptcurve des Diagramms und zwischen ihnen gehen nebeneinander, sich an diese Curve anschliessend, sämmtliche Isopyknen von 0·925 an bis 0·0879. Wird jetzt das Volumen des geschlossenen Raumes verkleinert, so wird ein Theil des Dampfes von der Dichtigkeit 0·0879 in die Flüssigkeit von der Dichtigkeit 0·925 verwandelt. Damit aber diese Verwandlung geschehe, muss der betreffende Theil der Substanz aus dem Punkte, welcher auf dem Diagramm unterhalb der Hauptcurve liegt, zum Punkte, welcher auf der entgegengesetzten Seite dieser Curve sich befindet, hinübergeführt werden. Er muss bei dieser Überführung sämmtliche dazwischen liegenden Isopyknen schneiden. Mit anderen Worten, so lange die Verflüssigung dauert, wird in der Trennungsschicht zwischen Flüssigkeit und Gas kein sprungweiser, sondern ein continuirlicher Übergang der Dichtigkeit vorhanden sein. Nun ist aber ebenso leicht zu zeigen, dass derselbe Zustand in der Grenzschicht vorhanden sein muss, wenn der geschlossene Raum unverändert bleibt, oder wenn die Flüssigkeit in einem offenen Raume verdampft.

Die Dicke dieser Grenzschicht, in welcher der continuirliche Übergang der Dichtigkeit herrscht, muss, wie es sich aus diesen Betrachtungen ergibt, unmessbar klein sein und nur Dank diesem Zustande ist die Flüssigkeit durch die sichtbare Meniscusfläche von dem auf ihr liegenden Dampfe getrennt.

[1] Nach Cailletet und Mathias, l. c.

Zum quantitativen Nachweise von Methoxyl.

Von Dr. S. Zeisel.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1886.)

Das vor Kurzem mitgetheilte Verfahren zur Analyse von Methoxylverbindungen lässt sich in der beschriebenen Form nur dann anwenden, wenn die zu untersuchenden Verbindungen nicht oder nur wenig flüchtig sind. Bei einigermassen leicht verdampfbaren Körpern kann es nicht vermieden werden, dass ein Theil derselben unzersetzt den lauwarmen Rückflusskühler passirt. Ich habe es daher gar nicht versucht, solche Substanzen in dieser Weise zu untersuchen, sondern bei der Analyse derselben mit zufriedenstellendem Erfolge die nachstehend auseinandergesetzte Modification angebracht.

Die Umsetzung der flüchtigen Verbindungen mit Jodwasserstoff wird durch zweistündiges Erhitzen auf 130° in zugeschmolzenen Röhren bewirkt. Ich benützte Röhren von 30—35 Ctm. Länge und 1·2—1·5 Ctm. innerer Weite. Da dieses Rohr luftdicht in einen gebohrten Kork eingesetzt werden soll, ist der entsprechende Schwanz des Rohres nicht durch Ausziehen hergestellt, sondern durch Anlöthen eines (cylindrischen) Glasrohres von 1—2 Mm. innerer Weite. Von der zu analysirenden Substanz wird je nach dem grösseren oder geringeren Methoxylgehalte derselben 0·1—0·3 Grm. in einem leicht zerbrechlichen zugeschmolzenen Glaskügelchen abgewogen. Um das Zertrümmern desselben im geschlossenen Rohre zu erleichtern, schloss ich ein 2 Ctm. langes, scharf abgeschnittenes Stück einer gewöhnlichen Biegeröhre mit ein. Das zuletzt geschlossene Ende des Rohres muss so geformt sein, dass ein Kautschuckschlauch gut schliessend

darüber gezogen werden kann. Die beiden Spitzen der Röhre sollen, wenn auch nicht zu fein, doch so beschaffen sein, dass sie leicht abgebrochen werden können, wenn man sie — nach dem Erhitzen — anfeilt. Die Menge und Concentration der Jodwasserstoffsäure[1] bleiben so, wie ich sie in meiner ersten Mittheilung angegeben habe.

Nach dem Erhitzen wird das Rohr beiderseits angefeilt und mit dem angelötheten Schwanze in einen dreifach durchbohrten Kork eingesetzt, der ein weithalsiges Kälbchen mit dem Rückflusskühler verbindet.

In der dritten Bohrung dieses Korkes steckt ein zweifach gebogener, nicht zu schwacher Glasstab von beistehender Form (⌐), durch dessen Drehung die über seinen unteren horizontalen Arm hinwegragende Spitze des eingesetzten Einschmelzrohres leicht abgebrochen werden kann. Ist so das Rohr zuerst unten geöffnet worden, so wird durch seitliches Klopfen mit dem Finger dann durch vorsichtiges Erhitzen der oberen Spitze die Flüssigkeit aus derselben vertrieben und nach dem Erkalten ein guter Kaut-

[1] Die von W. C. Howard und W. Roser (Ber. d. d. ch. Ges. 19, 1596) gemachte Beobachtung, dass die von Ihnen verwendete Jodwasserstoffsäure bei einem Blindversuche über 8 Centigrm. Jodsilber aus der alkoholischen Silberlösung niederschlug, veranlasst mich, meine diesbezüglichen Erfahrungen mitzutheilen. Den von mir veröffentlichten Beleganalysen ging ein Blindversuch voraus, während dessen sich die Silberlösung nicht im geringsten trübte. Damals war mir noch nicht bekannt, dass alkoholische Silbernitratlösung eine gewisse Menge Jodsilber zu lösen vermag. In der Folge habe ich den Blindversuch mit Jodwasserstoff von zwei anderen Darstellungen wiederholt. Die Silberlösung war beide Male wieder klar geblieben. Bei starkem Verdünnen mit Wasser trat Trübung auf. Die Menge des ausgeschiedenen Jodsilbers betrug einmal 1 Mgrm. das andere Mal 2 Mgrm. für je 10 Cub.-Ctm. Jodwasserstoffsäure. Es ist von keinem Belang, ob man diese kleine Gewichtsmenge von dem gewogenen Jodsilber, das gewöhnlich mehrere Decigramme beträgt, abzieht oder nicht. Diese kleine Menge Jodsilber dürfte wohl durch eine Spur Joddampf, der durch den Kaliapparat durchgeht gefällt worden sein. Die von Howard und Roser verwendete Jodwasserstoffsäure muss jedenfalls eine leichtflüchtige jodhältige Verunreinigung enthalten haben, die dem verwendeten Jod entstammte. Es dürfte darum angezeigt sein, bei der Destillation der zu verwendenden Jodwasserstoffsäure das erste übergehende Viertel zu verwerfen. In jedem Falle aber muss die Säure zur Ermittlung einer etwa anzubringenden Correctur geprüft werden.

schukschlauch darüber gezogen, welcher zu dem bereits im richtigen Gange befindlichen Kohlensäureapparate führt, Nun wird die obere Spitze innerhalb des Schlauches abgebrochen. Die Flüssigkeit, von der schon beim Öffnen der unteren Spitze ein Theil ausgeflossen ist, wird nun ganz in's Siedekölbchen gedrängt. Von da ab wird genau so verfahren, wie bei der Analyse nicht flüchtiger Methoxylverbindungen. In der hier angegebenen Weise habe ich reinen Methylalkohol und den Methyläther der Dichlorbuttersäure, der mir gerade zur Verfügung stand, analysirt. Der Methylalkohol war aus Methyloxalat gewonnen und durch successive wiederholte Behandlung mit Pottasche, gebranntem Kalk und Natrium getrocknet.

Von der Reinheit des Dichlorbuttersäureemthyläthers habe ich mich durch die Chlorbestimmung und Elementaranalyse überzeugt.

1. 0·0953 Grm. Methylalkohol ergaben 0·692 Grm. AgJ entsprechend 0·0944 Grm. CH_3OH oder 99·04 Procent der angewandten Substanz an Methylalkohol.
2. 0·0972 Grm. Substanz ergaben 0·7062 Grm. AgJ entsprechend 0·0961 Grm. CH_3OH oder 98·87 Procent Methylalkohol.

   0·1526 Grm. Dichlorbuttersäuremethyläther ergaben 0·2056 Grm. AgJ entsprechend 17·79 Procent Methyloxyl, während die Formel $C_4H_5Cl_2O(OCH_3)$ 18·14 Procent verlangt.

Die modificirte Form des Verfahrens erweist sich demnach als nicht weniger genau, wie die ursprünglich angegebene.

Ich brauche wohl kaum darauf hinzuweisen, dass die Methode nun auch ohne Weiteres zu einer Werthbestimmung des Methylalkohols verwendet werden kann, die der ursprünglich Krell'schen, von Grodski und Krämer modificirten bei weitem überlegen ist. Ich denke auf diesen — wohl nur technische Kreise interessirenden — Punkt, sowie auf Versuche, die ich angestellt habe, um die Werthbestimmung das Methylalkohols auf eine einfache acidimetrische Titration zurückzuführen, an passenderem Orte näher einzugehen.

Ich habe mich durch einen Versuch überzeugt, dass das Methoxylbestimmungsverfahren ohne jede Änderung auch zur

Sv. Wroblewski: Isopyknen der Kohlensäure.

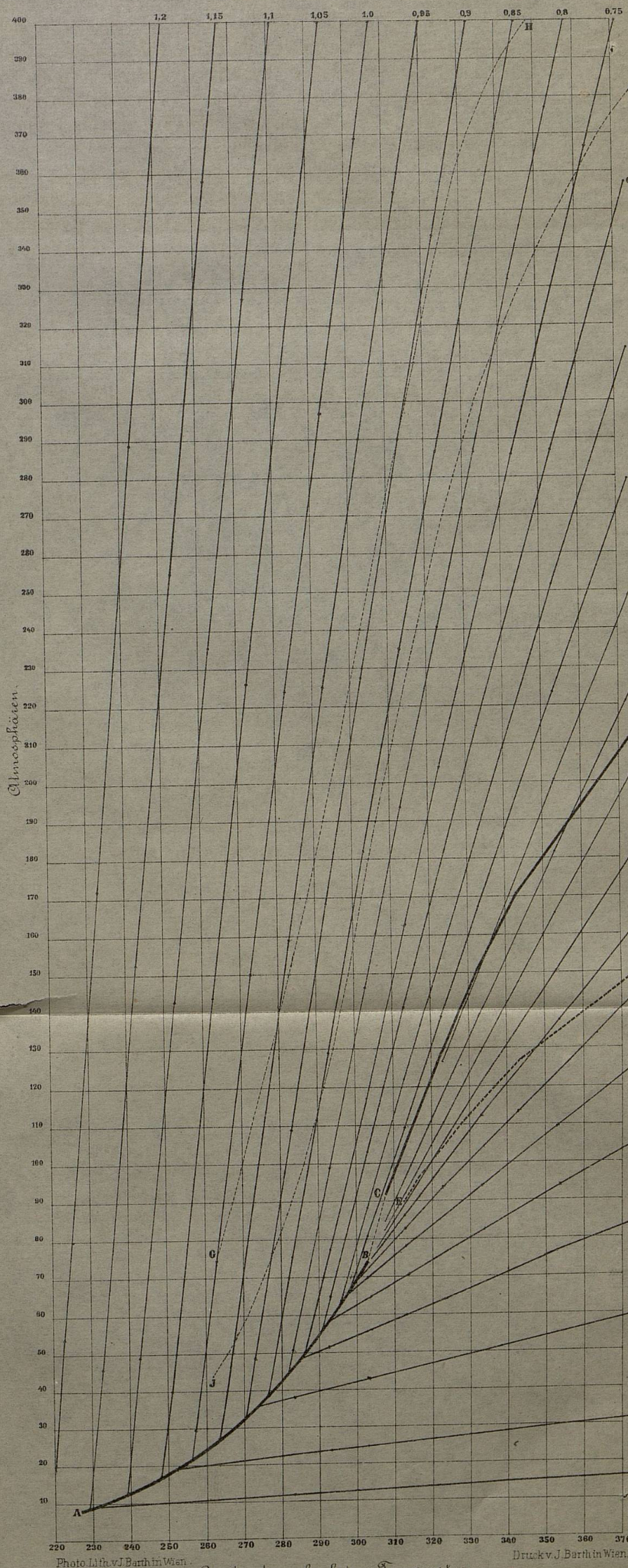
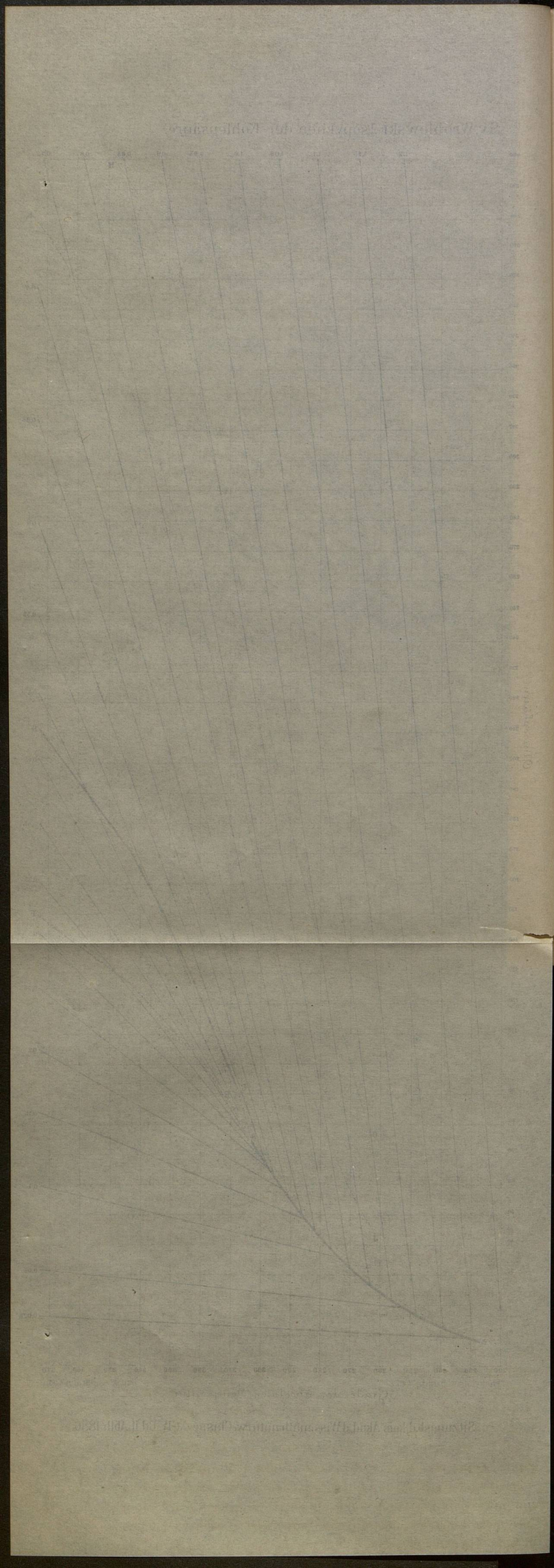


Photo. Lith. v. J. Barth in Wien.

Druck v. J. Barth in Wien.



Bestimmung von Äthoxyl verwendet werden kann. Ich habe hiezu Diäthylprotocatechusäure verwendet, deren Reinheit durch die Elementaranalyse und den Schmelzpunkt erwiesen war.

0·295 Grm. Diäthylprotocatechusäure ergaben 0·6556 Grm. AgJ entsprechend 42·61 Procent Äthoxyl, während die Formel $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO_2H$ 43·29 Procent verlangt.

Für die Analyse schwefelhältiger Methyläther ist die Methode nicht verwendbar. Bei ungeänderter Versuchsanordnung fällt in Folge der Bildung von Schwefelwasserstoff — selbst aromatische Sulfonsäuren geben hiezu Anlass — mit dem Jodsilber auch Schwefelsilber nieder. Aber auch wenn der schwefelwasserstoffhältige Jodmethyldampf durch die Lösung eines durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von freier Säure fällbaren Metalls hindurchgeleitet wurde, waren die Resultate nicht brauchbar: die erhaltene Menge AgJ blieb beträchtlich hinter der theoretisch geforderten zurück. Ich bin dieser Sache nicht weiter nachgegangen.

Über Mannit im Cambialsafte der Fichte.

Von **J. Kachler.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

Wie die Zuckerarten überhaupt, so wurde auch der Mannit als ein häufiger Bestandtheil der verschiedensten Pflanzensäfte aufgefunden, und mögen, bevor die folgenden Versuche beschrieben werden sollen, diejenigen Literaturangaben hier Platz finden, welche sich auf zuckerartige Körper aus Nadelhölzern beziehen.

Berthelot[1] beschreibt eine eigenthümliche Zuckerart, den Pinit $C_6H_{12}O_5$, welchen er aus den Ausschwitzungen einer californischen Fichte (*Pinus Lambertina*) als halbkugelförmige, strahlige Krystallmassen erhalten hatte, die hart, süss, in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind, und über 150° schmelzen; specifisches Gewicht 1·52; $(\alpha)j = +58·6°$; der Pinit ist nicht gährungsfähig und ohne Einwirkung auf eine alkalische Kupferlösung.

Johnson[2] hat aus den Ausschwitzungen einer Pinusspecies, welche auf den Abhängen der Sierra Nevada wächst, den Fichtenzucker abgeschieden und gefunden, dass er mit dem von Berthelot als Pinit beschriebenen, übereinstimmt.

Weiter hat Rochleder[3] in den Nadeln der gewöhnlichen Tanne (*Abies pectinata*) eine eigenthümliche Zuckerart aufgefunden, die er Abiëtit nennt, und von der er angibt, dass sie in ihrem Äusseren viel Ähnlichkeit mit Mannit besitze, sich jedoch davon in den Löslichkeitsverhältnissen und in der Zusammensetzung $C_6H_8O_3$ wesentlich unterscheidet.

---

[1] Annal. Chim. et Phys. (3) 46, 76; Journ. f. prakt. Chem. 67, 233.

[2] Sill. Amer. Journ. (2) 22, 6; Journ. f. prakt. Chem. 70, 245.

[3] Wiener Akad. 58, 222; Zeitschrift f. Chem. 1868, 728.

Tiemann und Haarmann bemerken in ihrer bekannten Arbeit[1] nur, ohne Näheres anzuführen, dass die ausgeschiedenen Krystalle (Coniferin) „durch Abpressen von dem anhaftenden, eine eigenthümliche Zuckerart, Pinit, enthaltenden Syrup möglichst getrennt" werden.

Vor mehreren Jahren bot sich die Gelegenheit, grössere Mengen von dem Cambialsafte der gewöhnlichen Fichte oder Rothtanne (*Pinus Abies* L. *Abies excelsa* DC.) sammeln zu lassen, um daraus das so interessante Coniferin zu gewinnen. Den gefällten und von den Ästen befreiten Stämmen wurde die Rinde, welche für Zwecke der Gerberei diente, abgezogen und so rasch als möglich der Cambialsaft mittelst kleiner lockerer Leinentücher aufgewischt und letztere öfters in Gefässe ausgepresst. Zwei Arbeiter sammelten auf diese Weise im Monat Juni 1882 von beiläufig 1200 Fichtenstämmen (25 bis 30 Cm. Durchmesser) 72 Liter Saft.

Der trübe und mechanisch verunreinigte Saft wurde nach den Angaben von Tiemann und Haarmann[2] aufgekocht und filtrirt; er bildete nun eine vollkommen klare, schwach weingelb gefärbte Flüssigkeit von angenehmen harzartigem Geruche und süsslichem, etwas zusammenziehendem Geschmack; die Dichte betrug 1·025 bei 15° C. Verschiedener Umstände halber blieb der Saft in diesem Zustande etwa fünf Wochen in verschlossenen Flaschen im Keller stehen und wurde erst nach dieser Zeit abgedampft. Beim Öffnen der Flaschen zeigte sich, dass Kohlensäure gebildet war und der etwas dunkler gefärbte Saft eine schleimige Consistenz angenommen und eine geringe Menge eines weisslichen pulverigen Körpers abgesetzt hatte. Während des Eindampfens auf dem Wasserbade wurde die Flüssigkeit immer dunkler und schied fortwährend braune harzige Häute aus, die einen nicht unangenehmen, an Vanille erinnernden Geruch zeigten.

Nachdem vier Fünftel des Volumens verdunstet waren, blieb eine trübe, dicke, dunkelbraune Flüssigkeit zurück, welche einer

[1] Berl. Ber. 1874, 609.
[2] Berl. Ber. 1874, 609.

gewöhnlichen Rübenmelasse an Geruch und Geschmack sehr ähnlich war. Erst nach beinahe einjährigem Stehen hatten sich nadelförmige Krystalle ausgeschieden, die jedoch nur mit grossen Schwierigkeiten und Verlusten durch Abseihen, Absaugen, Pressen etc. von der dicken Mutterlauge getrennt werden konnten. Schon bei dem ersten Reinigungsversuche, Umkrystallisiren aus Wasser, worin diese krystallinische Substanz leicht löslich war, ergab sich, dass dieselbe kein Coniferin, sondern ein zuckerartiger Körper sei.

Durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle und schliesslich durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gelang es, 155 Grm. ziemlich farbloser, aus feinen, glänzenden Nadeln bestehender Substanz zu gewinnen. Zur näheren Untersuchung wurden 50 Grm. derselben in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von viel Alkohol, in welchem der fragliche Körper schwerer löslich ist, zum grössten Theile in Gestalt feiner, farbloser, verfilzter Nadeln gefällt, die abgesaugt und mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen wurden. Bei dem darauffolgenden Lösen in wenig Wasser und langsamem Verdunsten erhielt man farblose, nadelförmige oder prismatische Krystalle, die sich in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung als Mannit $C_6H_{14}O_6$ erwiesen.

Die Krystalle sind ziemlich hart, luftbeständig, verlieren selbst im Vacuum über Schwefelsäure und bei 100° C. nichts von ihrem Gewichte; sie besitzen einen süssen Geschmack und schmelzen im Capillarröhrchen bei 165—166° C.; die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmilzt bei 166° C. und erstarrt krystallinisch; sie sind in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Äther unlöslich, dagegen in kochendem Alkohol gut löslich. Die wässerige Lösung bleibt beim Kochen mit concentrirter Salzsäure klar und verändert eine alkalische Kupferlösung selbst beim Kochen nicht merklich; ferner wurde eine ziemlich concentrirte Lösung der Substanz als optisch inactiv gefunden.

Bei der damit vorgenommenen Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0·3169 Grm. bei 100° getrockneter, aus Wasser krystallisirter Substanz gaben 0·4564 Grm. Kohlensäure und 0·2222 Grm. Wasser.

II. 0·3955 Grm. aus einer concentrirten wässerigen Lösung durch Alkohol gefällter Substanz, die durch zwei Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war, lieferten 0·5732 Grm. Kohlensäure und 0·2730 Grm. Wasser.

		Gefunden	
	Mannit $C_6H_{14}O_6$	I.	II.
C	39·56	39·28	39·52
H	7·69	7·79	7·67

Herr Hofrath Prof. v. Zepharovich hatte die Güte, diese Substanz auch noch krystallographisch zu untersuchen und mit Mannitkrystallen aus der Sammlung des hiesigen Laboratoriums zu vergleichen, wobei er vollständige Übereinstimmung constatirte. Bei dieser Untersuchung ergab sich jedoch, dass die seinerzeit von Schabus[1] in dieser Richtung gemachten Angaben etwas differiren. Durch die Freundlichkeit des Herrn Regierungsrathes Prof. Bauer erhielt ich zum Vergleiche eine Probe Mannitkrystalle aus der Sammlung seines Laboratoriums an der k. k. technischen Hochschule, welche im Schmelzpunkte (166° C.), sowie der Zusammensetzung mit meiner Substanz übereinstimmte und in krystallographischer Hinsicht jedoch vollständig mit den Beobachtungen von Schabus übereinkam.

0·5563 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·8080 Grm. Kohlensäure und 0·3878 Grm. Wasser.

	Mannit	Gefunden
C	39·56	39·61
H	7·67	7·74

Es hat nun den Anschein, als ob dem Mannit die Eigenschaft zukäme, in zwei verschiedenen, allerdings ähnlichen Formen zu krystallisiren, und wird Herr Hofrath v. Zepharovich die näheren Daten am geeigneten Orte mittheilen.

---

[1] Bestimmung der Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Producte, von J. Schabus. Wien 1885. Jahresbericht f. Chem. 1854, 627.

Um die Identität der aus dem Fichtencambialsafte gewonnenen Zuckerart mit dem Mannit weiterhin darzuthun, wurde aus einer Partie des ersteren nach den Angaben von Strecker[1] Nitromannit dargestellt. Es wurden feine, wollige, seidenglänzende Nadeln erhalten, welche im Capillarrohr bei 110—111° C. schmelzen und weiter erhitzt sich rasch zersetzen und alle übrigen Eigenschaften des Nitromannites besitzen. Da die Literaturangaben über den Schmelzpunkt des Nitromannits ziemlich weit auseinandergehen, indem er nach Béchamps[2] bei 68—72° C. schmelzen und bei 90° sich zersetzen soll, während Tichanowitsch[3] beobachtet, dass derselbe sich im feuchten Zustande gegen 100°, im trockenen erst gegen 120° zersetze, so wurde aus einer grösseren Menge Mannit aus der Laboratoriumssammlung Nitromannit nach Strecker dargestellt und gefunden, dass der Schmelzpunkt sehr von der Reinheit und besonders von dem Trockenheitsgrade des Präparates abhängig ist. Lufttrockener Nitromannit schmilzt meist gegen 100—101° C.; bei neuerlichem Schmelzen schon bei 75—80° C. Dagegen zeigt mehrmals umkrystallisirter, aus feinen Nadeln bestehender Nitromannit nach längerem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure in ein Capillarröhrchen eingefüllt, immer den Schmelzpunkt von 110—111° C.; nach dem Erkalten erstarrt er strahlig krystallinisch.

Bei der Behandlung der aus dem eingedampften Cambialsafte abgeschiedenen Krystallmasse (hauptsächlich Mannit) mit Wasser, blieb ein gelblich gefärbtes, schweres, sandiges Pulver (circa 45 Grm.) zurück, das selbst in heissem Wasser sich nicht löste und bei näherer Untersuchung sich als eine Verbindung von Manganoxydul, Magnesia und Oxalsäure erwies. Erst beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wurde es in Lösung gebracht und konnte die Oxalsäure durch öfteres Ausschütteln mit Äther abgeschieden und durch ihren Schmelzpunkt, ihre Reactionen etc. identificirt werden. Die saure Lösung enthielt

---

[1] Annal. Chem. und Pharm. 73, 59.
[2] Compt. rend. 51, 258.
[3] Zeitschr. f. Chem. 1864, 482.

das Manganoxydul und die Magnesia in ziemlich gleichen Mengen.

Die oben erwähnte melassenartige Mutterlauge ist dunkelbraun und sehr süss von Geschmack; sie reducirt eine alkalische Kupferlösung in hohem Grade, so dass wahrscheinlich ist, es sei eine ziemliche Menge Traubenzucker vorhanden. Bei dem Umstande, dass gar kein Coniferin erhalten wurde, ist wohl anzunehmen, dass sich dasselbe bei dem längeren Stehen des Cambialsaftes vor dem Eindampfen in die beobachteten harzigen Körper und in Traubenzucker zersetzt hat.

Im Jahre 1884 wurde abermals, und zwar ebensoviel Cambialsaft von Fichtenstämmen gesammelt; der durch Aufkochen und Filtriren geklärte Saft jedoch sofort auf dem Wasserbade eingedunstet. Nach zwei Wochen hatte sich eine ziemliche Menge kleiner kugeliger Aggregate von feinen Nadeln abgeschieden, die von der braunen Mutterlauge getrennt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, etwa 200 Grm. Coniferin lieferten. Auch hier blieb bei der Behandlung mit Wasser die oben erwähnte eigenthümliche Verbindung der Oxalsäure mit Mangan und Magnesia zurück.

Die Mutterlauge reducirte eine alkalische Kupferlösung in viel geringerem Grade als die erstere, woraus geschlossen werden könnte, dass der Traubenzucker, wenn nicht ganz, so doch zum grössten Theile durch Zerlegung des Coniferins entsteht und im Cambialsafte neben Coniferin Mannit, und neben anderen Salzen Oxalate von Mangan und Magnesia enthalten sind, wenn nicht, was auch möglich wäre, der Mannit erst durch einen Gährungsprocess aus dem Traubenzucker gebildet wird.

Eine neue Reaction zur Nachweisung geringer Mengen Blausäure.

Von **G. Vortmann.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

Von den Reactionen, welche zur Entdeckung kleiner Mengen Blausäure angewendet werden, sind die Berlinerblau- und die Rhodanreaction entschieden die verlässlichsten; die übrigen sind entweder nicht empfindlich oder, wie die Guajakkupferreaction, nicht charakteristisch genug, da sie auch durch andere Stoffe hervorgebracht werden. Gelegentlich einiger Versuche über die Zersetzung des Nitroprussidnatriums durch Alkalien und dessen Bildung in saurer Lösung bei Einwirkung von Natriumnitrit au Cyankalium in Gegenwart eines Eisenoxydsalzes, kam ich auf die Idee, dieses Verhalten der Cyanide zur Nachweisung der Blausäure anzuwenden.

Bekanntlich hat Playfair diese Bildungsweise von Nitroprussiden aufgefunden; das Verhalten der letzteren zu Schwefelalkalien, welches auch Spuren von diesen aufzufinden gestattet, machte es wahrscheinlich, dass in ähnlicher Weise auch Spuren von Nitroprussiden, daher auch von Blausäure nachzuweisen sein würden; meine Versuche haben diese Vermuthung vollauf bestätigt. Diese Reaction übertrifft die Berlinerblaureaction an Schärfe und ist, wenn auch nicht so empfindlich, so doch mindestens ebenso charakteristisch, wie die Rhodanreaction.

Man stellt die neue Reaction, welche ich mit dem Namen „Nitroprussidreaction" bezeichnen will, in der Weise an, dass man die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen einer Kaliumnitritlösung, 2 bis 4 Tropfen Eisenchloridlösung und so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass die gelbbraune Farbe des zuerst gebildeten basischen Eisenoxydsalzes eben in eine hellgelbe übergegangen ist. Man erhitzt nun bis zum beginnenden Kochen, kühlt ab, versetzt zur Fällung des

überschüssigen Eisens mit einigen Tropfen Ammoniak, filtrirt ab und prüft das Filtrat mit 1 bis 2 Tropfen eines stark verdünnten farblosen Schwefelammoniums. War in der ursprünglichen Flüssigkeit Blausäure vorhanden, so nimmt die Lösung nun sofort eine schön violette Färbung an, die nach einigen Minuten in Blau, dann in Grün und schliesslich in Gelb übergeht. Bei sehr geringen Mengen von Blausäure entsteht nur eine bläulichgrüne Färbung, die bald in eine grünlichgelbe übergeht.

Zu meinen Versuchen benützte ich eine Cyankaliumlösung, deren Cyangehalt auf gewichtsanalytischem Wege ermittelt wurde.

10 CCtm. der Lösung gaben 0·0256 Grm. Silber; hieraus berechnet sich der Gehalt an Cyanwasserstoff zu 0·064 Grm. in 100 CCtm.; 5 CCtm. wurden nun auf 100 CCtm. verdünnt und diese Lösung, welche mithin in 10 CCtm. 0·00032 Grm. CNH enthielt, diente zur Prüfung der Reaction.

Lösungen, die in 10 CCtm. 0·00016, 0·000064, 0·00004 Grm. Blausäure enthielten, gaben mit Kaliumnitrit und Eisenchlorid behandelt, mit Schwefelammonium eine sehr deutliche Reaction; letztere wurde ziemlich schwach, aber noch immer deutlich, als 10 CCtm. der verdünnten Lösung auf 100 CCtm. verdünnt und davon 10 CCtm. = 0·000032 Grm. HCN zum Versuche genommen wurden; in diesem Falle betrug die Verdünnung 1 : 312.500, und kann diese als die Grenze der Reaction angenommen werden.

Bei stärkerer Verdünnung wird die Reaction weniger sicher, da ich nur die Entstehung zum mindesten der bläulichgrünen Färbung für ein untrügliches Kennzeichen der Anwesenheit von Blausäure halte. Stellt man Controlversuche mit reinem Wasser an, so kann man allerdings noch geringere Blausäuremengen an der Gelbfärbung der Flüssigkeit erkennen, in ähnlicher Weise wie bei der Rhodanreaction.

Nach Link und Möckel,[1] welche vergleichende Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Blausäurereactionen angestellt haben, liegt die Grenze für die Berlinerblaureaction bei einer Verdünnung von 1 : 50.000, für die Rhodanreaction bei 1 : 4,000.000.

[1] Z. f. a. Ch. 1878. XVII., 455.

Über die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange der qualitativen chemischen Analyse.

Von **G. Vortmann.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

Zu wiederholten Malen wurde das Natriumthiosulfat als Ersatzmittel des Schwefelwasserstoffs empfohlen, theils zur Erkennung einzelner Metalle, theils auch zur gruppenweisen Ausfällung derselben in ähnlicher Weise, wie dies sonst durch Schwefelwasserstoffgas bewerkstelligt wird. So hat vor einigen Jahren A. Orlowsky[1] einen systematischen Gang ausgearbeitet mit Anwendung von Ammonium- oder Natriumthiosulfat; es ist jedoch nicht begreiflich, wie Orlowsky nach diesem Gange Analysen ausführen konnte, da in demselben einige Unrichtigkeiten vorkommen, welche wohl nicht auf Rechnung von Druckfehlern zu setzen sind, und auch das Verhalten der Metalle der Schwefelammoniumgruppe zu Natriumthiosulfat nicht gehörig berücksichtigt wurde. Orlowsky fällt z. B. als erste Gruppe Blei, Baryum, Strontium und Calcium durch gelindes Erwärmen der schwach sauren Lösung nach Zusatz von Ammoniumthiosulfat, wobei, nach seiner Angabe, die Sulfate der genannten Metalle niederfallen; er erwähnt aber nicht, dass hiebei auch Schwefelverbindungen anderer Metalle gebildet werden können, da manche derselben schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen mit Ammoniumthiosulfat sich bilden.

Seit mehreren Jahren bin ich mit Versuchen beschäftigt, einen systematischen Gang mit Anwendung von Natriumthiosulfat auszuarbeiten, wobei ich durchaus nicht der Ansicht bin, den Schwefelwasserstoff gänzlich aus der Liste der Reagentien zu

[1] Z. f. a. Ch. 1883, XXII, 357.

streichen. Der nachfolgend ausgearbeitete Gang soll nur den Zweck haben, die Anwendung des Schwefelwasserstoffs als Gas zu umgehen; die wässerige Lösung desselben aber ist ein so ausgezeichnetes Reagens, dass sie nicht entbehrt werden kann.

Die Vortheile der Methode sind folgende:

1. die Ausfällung der durch H_2S aus saurer Lösung fällbaren Metalle, mit Ausnahme des Cadmiums, geht schneller vor sich, als durch Schwefelwasserstoffgas;
2. die Practicanten brauchen ihren Arbeitsplatz nicht zu verlassen; es kann die Ausfällung auf dem Platze vorgenommen werden, da das entweichende Schwefeldioxyd sich nicht in unangenehmer Weise bemerkbar macht; im schlimmsten Falle ist die Ausfällung unter einem Abzuge vorzunehmen;
3. die Practicanten haben mit den Schwefelwasserstoffapparaten nichts mehr zu thun;
4. bei der Fällung mit Natriumthiosulfat nimmt die Menge der freien Säure in der Flüssigkeit ab, da diese durch das Natrium gebunden wird, während bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff Säure in Freiheit gesetzt wird.

Bei Anwendung des Natriumthiosulfats hat man geradeso wie beim Schwefelwasserstoffverfahren gewisse Vorsichtsmassregeln zu beobachten; aus stark saurer, concentrirter oder salpetersaurer Lösung erfolgt die Ausfällung der Metalle schwer, dagegen können aus neutraler Lösung auch Metalle der Schwefelammoniumgruppe mitgefällt werden. Da bei der Zersetzung der Thiosulfate mitunter Schwefelsäure entsteht, müssen die durch letztere fällbaren Metalle zunächst entfernt werden. Da die Fällung der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle mittelst Natriumthiosulfat vorgenommen wird, muss, falls solche zugegen sind, zur Prüfung auf Alkalien eine besondere Partie der Substanz verwendet werden. Es lassen sich die Metalle in folgende Gruppen eintheilen:

I. durch Salzsäure fällbare Metalle: Silber, Quecksilber (als Oxydul), Blei;

II. durch Schwefelsäure fällbare Metalle: Rest des Bleies, Baryum, Strontium, Calcium;

III. durch Natriumthiosulfat fällbar: Kupfer, Quecksilber (als Oxyd), Wismuth, Arsen, Antimon, Zinn;

IV. durch Schwefelammonium fällbar: Aluminium, Eisen, Chrom, Uran, Cobalt, Nickel, Mangan, Zink, Cadmium;

V. durch Ammoniumoxalat fällbar: Rest des Calciums;

VI. durch Natrium-, beziehungsweise Ammoniumphosphat fällbar: Magnesium;

VII. durch die genannten Reagentien nicht fällbar: Kalium, Natrium, Ammonium.

Bevor ich den analytischen Gang mittheile, will ich noch das Verhalten der Metallsalze zu Natriumthiosulfat in Kürze erörtern; ich beabsichtige, dasselbe ausführlicher zum Gegenstande einer besonderen Arbeit zu machen, die, wie ich hoffe, im Laufe dieses Jahres noch erscheinen dürfte, und will hier nur soviel erwähnen, als zum Verständniss des Ganges nöthig ist.

Die Thioschwefelsäure zerfällt bekanntlich, sowie sie durch stärkere Säuren aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt wird, nach folgender Gleichung:

$$H_2S_2O_3 = H_2S + SO_2 + O.$$

Diese Zersetzungsproducte wirken nun auf einander ein, so dass

$$H_2S + O = H_2O + S$$

bilden; ausserdem entsteht durch Einwirkung des Sauerstoffes auf noch unzersetzte Thioschwefelsäure Tetrathionsäure und bei gleichzeitiger Zersetzung von Schwefelwasserstoff auch Pentathionsäure; allerdings entsteht letztere auch bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf den Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit. Tetra- und Pentathionsäure sind stets in den Zersetzungsproducten der Thioschwefelsäure zu finden, Schwefelsäure jedoch nicht.

Ist nun gleichzeitig ein durch H_2S fällbares Metallsalz zugegen, so wird der Schwefelwasserstoff durch dieses gebunden, der frei werdende Sauerstoff hingegen oxydirt einen Theil der Thioschwefelsäure zu Tetrathionsäure; letztere ist im Filtrate von den Schwefelmetallen stets vorhanden. Bei der Fällung der Metalle bildet sich jedoch auch Schwefelsäure.

Manche Metalloxyde werden durch Natriumthiosulfat zu Oxydul reducirt (CuO, Fe_2O_3), wobei tetrathionsaures Natron entsteht, wie dies schon Oudemans u. A. gefunden haben. Stark

oxydirende Körper, wie Chromsäure, Übermangansäure bilden je nach Umständen viel Tetrathionsäure und wenig Schwefelsäure oder oxydiren die Thioschwefelsäure vollständig zu Schwefelsäure.

Verhalten des Natriumthiosulfats zu Metallsalzen.

1. Quecksilberoxydulsalze geben mit $Na_2S_2O_3$ sofort einen schwarzen Niederschlag; die Fällung ist vollständig.
2. Quecksilberoxydsalze werden aus saurer Lösung leicht und vollständig gefällt; der Niederschlag ist erst weiss, wird dann gelb, orangeroth, zuletzt beim Erwärmen schwarz.
3. Kupfersalze färben sich auf Zusatz von wenig $Na_2S_2O_3$ erst gelb, Überschuss des Reagens entfärbt die Flüssigkeit; beim Kochen der sauren Lösung ist die Fällung vollständig. Die gelbe und die farblose Lösung enthalten Doppelsalze des thioschwefelsauren Kupferoxyduls mit Natriumthiosulfat. Der beim Kochen entstehende schwarze Niederschlag ist ein Gemenge von Kupfersulfür und Schwefel.
4. Wismuthsalze werden vollständig gefällt; der Niederschlag ist braunschwarz und es erfolgt die Fällung etwas schwieriger, als bei den vorgenannten Metallen.
5. Silbersalze[1] werden ebenfalls vollständig gefällt,
6. Bleisalze dagegen schwieriger.
7. Cadmiumsalze werden aus saurer Lösung durch Natriumthiosulfat nicht gefällt; neutrale Lösungen geben einen geringen Niederschlag von Cadmiumsulfid.
8. Arsenige und Arsensäure werden aus saurer Lösung, erstere sehr leicht, letztere etwas schwieriger gefällt; die Fällungen sind vollständig.
9. Antimon wird aus saurer Lösung, wenn nicht zu viel freie Säure vorhanden ist, leicht und vollständig als orangerothes Sulfür gefällt; vortheilhaft ist es, die Flüssigkeit bei der Fällung mit Wasser zu verdünnen.
10. Zinn zeigt, wenn es als Oxydul vorhanden ist, ein eigenthümliches Verhalten; erwärmt man eine saure Zinchlorürlösung mit Natriumthiosulfat, so erfolgt zunächst keine

---

[1] Silber und Blei werden vor der Fällung mit $Na_2S_2O_3$ durch HCl und H_2SO_4 abgeschieden.

Fällung, es entweicht Schwefeldioxyd und erst nach einiger Zeit entsteht ein weisser, sich leicht absetzender Niederschlag. Indem ich von Zeit zu Zeit eine Probe der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser prüfte, gelang es mir nachzuweisen, dass die Bildung des Niederschlages stets dann erfolgte, wenn sämmtliches Zinnoxydul in Zinnoxyd übergegangen war; es hat in diesem Falle also eine Oxydation des Zinnoxyduls zu Zinnoxyd stattgefunden. Es ist demnach irrig, dass, wie H. Vohl[1] angibt, Zinnoxydsalze zuerst reducirt und dann gefällt werden, es findet gerade das Gegentheil statt.

Der weisse Niederschlag besteht aus Zinnsulfid und Zinnhydroxyd; denselben Niederschlag erhält man beim; Kochen einer Zinnchloridlösung mit Natriumthiosulfat.

Die Fällung ist aus stark saurer Lösung unvollständig sie wird vollständig, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und ziemlich viel Natriumthiosulfat hinzufügt, damit die freie Säure durch das Natrium des letzteren neutralisirt werde.

11. Von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe werden Chromoxyd, Aluminium- und Uranoxyd aus saurer Lösung nicht, aus neutraler theilweise gefällt; geringe Mengen dieser Körper findet man stets, wenn die Flüssigkeit nicht stark sauer war, in dem Niederschlag der Schwefelmetalle; von diesen drei Oxyden wird das Aluminiumoxyd am leichtesten, das Chromoxyd am schwersten aus neutraler Lösung gefällt; bei Gegenwart von Aluminiumoxyd reisst dieses stets auch Chromoxyd mit nieder.
12. Eisenoxydsalze färben sich mit Natriumthiosulfat vorübergehend violett und gehen in Oxydulsalze über, diese werden auch aus neutraler Lösung durch $Na_2S_2O_3$ nicht gefällt, nur bei Gegenwart von Aluminiumoxyd enthält der Niederschlag Spuren von Eisen.
13. Kobalt- und Nickelsalze werden aus saurer Lösung nicht gefällt; aus neutraler Lösung fallen nach langem Kochen die Metalle theilweise als Sulfide. Es ist mir bei zahlreichen Versuchsanalysen nie vorgekommen, dass der Niederschlag

[1] Ann. Chem. Pharm. 96, 240.

der Schwefelmetalle auch Kobalt- oder Nickelsulfid enthielt; es kann dieses nur geschehen, wenn ein grosser Überschuss von Natriumthiosulfat angewendet und sehr lange Zeit ($^1/_2$ Stunde) gekocht wird.

13. Mangan- und Zinksalze erleiden keine Veränderung.

Systematischer Gang der Analyse.

Es wird vorausgesetzt, dass die häufiger vorkommenden Metalle in Lösung sich befinden.

I. Man prüft einen Theil der Lösung mit verdünnter Salzsäure, und wenn diese einen Niederschlag erzeugt, versetzt man die Lösung mit Salzsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht und filtrirt ab.

Der Niederschlag kann Quecksilberchlorür, Silber- und Bleichlorid enthalten; man trennt diese Körper in üblicher Weise.

II. Das Filtrat von I prüft man mit verdünnter Schwefelsäure und fällt, falls ein Niederschlag entsteht, vollständig aus.

Der Niederschlag kann die Sulfate von Blei, Baryum, Strontium und Calcium enthalten.

Nach dem Auswaschen kocht man ihn mit einer concentrirten Natriumcarbonatlösung, wodurch Blei-, Strontium- und Calciumsulfat vollständig, Baryumsulfat spurenweise in Carbonate verwandelt werden. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und übergiesst ihn auf dem Filter mit verdünnter Essigsäure.

a) Es lösen sich: Blei-, Strontium- und Calciumcarbonat (und die geringen Mengen Baryumcarbonat);

b) ungelöst bleibt Baryumsulfat.

Ad *a)* Die essigsaure Lösung versetzt man mit Kaliumbichromat; ein Niederschlag kann enthalten: Blei und Spuren von Baryum.

Um letztere nachzuweisen, filtrirt man ab, löst den Niederschlag in wenig Salzsäure, kocht nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol und scheidet das Blei durch bleifreies Zink aus; im Filtrate vom Blei lässt sich das Baryum durch Gypswasser oder verdünnte Schwefelsäure nachweisen.

Die vom Bleichromat abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt, bis dieses vorwaltet und zum Sieden erhitzt; ein Niederschlag oder eine Trübung, besonders auf Zusatz von $^1/_4$ Vol. Weingeist, lässt Strontium[1] erkennen; im Filtrate vom Strontiumchromat kann Calcium mittelst Ammoniumoxalat aufgefunden werden (das Calcium kann selbstverständlich auch durch Kochen der Sulfate mit Wasser in der wässerigen Lösung nachgewiesen werden).

Ad *b)* Der aus Baryumsulfat bestehende Rückstand kann in üblicher Weise weiter geprüft werden.

III. Das Filtrat von II wird nun in der Proberöhre mit Natriumthiosulfatlösung (1 Th. kryst. Salz : 5 Th. Wasser) versetzt und gekocht. Entsteht nur eine weisse Schwefelausscheidung und schwimmt der Schwefel beim Kochen in Form hellgelber durchsichtiger Tröpfchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, oder setzt er sich in Tröpfchenform an die Gefässwandungen an, so ist kein durch Natriumthiosulfat fällbares Metall zugegen. Entsteht aber ein gefärbter oder ein deutlich sichtbarer weisser, flockiger oder pulveriger Niederschlag, der diese Beschaffenheit auch beim Kochen beibehält, so ist die ganze Menge der Flüssigkeit, wie die Probe zu behandeln.

Um eine vollständige Fällung zu erzielen, muss man folgende Umstände berücksichtigen:

1. die Flüssigkeit darf nicht zu stark sauer sein; ist dies der Fall, so verdünne man sie mit Wasser;
2. die Flüssigkeit darf nicht viel freie Salpetersäure enthalten; hatte man beispielsweise Metalle in Salpetersäure gelöst, so verdampfe man im Wasserbade auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure;
3. man füge das Natriumthiosulfat in kleinen Antheilen hinzu, koche nach jedem Zusatz auf, lasse 2—3 Minuten kochen, dann den Niederschlag absitzen und prüfe nun

[1] Diese Methode führt rasch zum Ziele, doch leidet sie an dem Fehler, dass das Strontiumchromat nicht vollständig unlöslich ist, obwohl die Löslichkeit in einer ammoniakalischen Kaliumchromatlösung besonders bei Gegenwart $^1/_4$ Volums Weingeist sehr gering ist.

einen Theil der überstehenden Flüssigkeit im Proberöhrchen mit Natriumthiosulfat;

4. man achte darauf, dass nach dem Kochen stets eine geringe Menge freier Säure vorhanden sei und nicht unzersetztes Natriumthiosulfat; man erkennt die freie Säure daran, dass in der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit auf Zusatz einiger Tropfen Natriumthiosulfat eine weisse Schwefelausscheidung erfolgt. Ist Natriumthiosulfat im Überschuss vorhanden, so erzeugt in einer Probe der Lösung verdünnte Salzsäure eine Trübung.

Der durch Natriumthiosulfat erzeugte Niederschlag kann enthalten:

Quecksilber, Wismuth, Kupfer; ferner

Arsen, Antimon, Zinn als Schwefelmetalle, letzteres auch als Oxyd, möglicherweise auch

Cadmiumsulfid, Thonerde, Chromoxyd, Uranoxyd. Man digerirt ihn in der Wärme mit Schwefelammonium und filtrirt von einem etwa bleibenden Rückstande ab.

A. Der Niederschlag enthält:

Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Aluminium, Chrom, Uran.

B. Die Lösung enthält:

Arsen, Antimon und Zinn.

Ad *A.* Man kocht den Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure und filtrirt ab.

a) Die Lösung wird mit Kalilauge im Überschuss, dann mit Natriumhypochlorit versetzt und gekocht.

In Lösung gehen: Aluminium als Oxyd und Chrom als Chromsäure; ersteres weist man mittelst Chlorammonium nach, letzteres mittelst Bleiacetat in der mit Essigsäure übersättigten Probe.

Ungelöst bleiben: Wismuth, Uran, Kupfer und Cadmium; man löst den Rückstand in Salzsäure auf und versetzt die Lösung mit

Ammoniak im Überschuss: die Lösung enthält Kupfer und Cadmium, welche auf gewöhnliche Weise nachgewiesen werden können; der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak übersättigt: in Lösung bleibt Uran, gefällt wird Wismuth, welche beide noch in üblicher Weise näher untersucht werden können.

b) Der Niederschlag kann Quecksilber, möglicherweise auch etwas Zinnoxyd enthalten, welches vom Schwefelammonium nicht vollständig aufgelöst wurde. Man löst ihn in Königswasser und weist das Quecksilber mit Zinnchlorür, das Zinn, nach dessen Reduction zu Chlorür, mittest Quecksilberchlorid nach.

Ad *B.* Die Lösung des Schwefelarsens, Schwefelantimons und Schwefelzinns in Schwefelammonium wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und der Niederschlag nach einer der bekannten Methoden weiter untersucht.

IV. Das Filtrat von III wird mit Ammoniak, Chlorammonium und Schwefelammonium versetzt. Ein hiebei entstehender Niederschlag kann ausser den Metallen der Schwefelammoniumgruppe auch Cadmiumsulfid enthalten.

Behandelt man die Schwefelmetalle mit einem Gemenge gleicher Raumtheile verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und Schwefelwasserstoffwasser, so bleibt nahezu sämmtliches Cadmiumsulfid beim Cobalt- und Nickelsulfür. Diese lassen sich durch gelindes Erwärmen des Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure trennen, wobei das Cadmium allein in Lösung geht und durch Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden kann. Es hat gar keine Schwierigkeit, das Cadmium neben Cobalt und Nickel nachzuweisen; letztere lassen sich von ersterem auch dadurch trennen, dass man die Lösung, welche möglicherweise alle drei Metalle enthält, mit Cyankalium im Überschuss und dann mit Schwefelammonium versetzt, wobei nur Cadmium als gelbes Sulfid gefällt wird.

Sollte bei der Behandlung der Schwefelmetalle mit verdünnter Salzsäure etwas Cadmium in Lösung gegangen sein, so wird es sich beim Zink finden, von dem es durch Kalilauge getrennt werden kann. Ist Mangan zugegen, so kann man dieses aus essigsaurer Lösung mittelst Natriumhypochlorit abscheiden und im Filtrate Zink von Cadmium trennen.

V. Das Filtrat von IV wird zur Zerstörung des überschüssigen Schwefelammoniums mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel sich milchig trübt; sollte ein geringer Niederschlag entstehen, so ist dieser abzufiltriren und auf Zinn zu prüfen.

Nachdem man durch Eindampfen die Flüssigkeit concentrirt und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt hat, übersättigt man mit Ammoniak und prüft mittelst Ammoniumoxalats nochmals auf Calcium und im Filtrate.

VI. mit Ammonium- oder Natriumphosphat auf Magnesium.

VII. Die Prüfung auf Alkalien kann, falls kein durch Natriumthiosulfat fällbares Metall zugegen war, in gewohnter Weise geschehen. Anderenfalls muss man die Alkalien in einer besonderen Probe der ursprünglichen Substanz suchen, indem man diese mit Barytwasser im Überschuss kocht, filtrirt, aus dem Filtrate den überschüssigen Baryt mittelst Ammoniumcarbonat ausfällt, wieder filtrirt, das Filtrat eindampft und den Rückstand glüht; die Alkalien hinterbleiben hiebei in Form von Carbonaten, Chloriden oder Nitraten und können in üblicher Weise nachgewiesen werden.

Auf Ammoniak muss ebenfalls in einer besonderen Probe der ursprünglichen Substanz geprüft werden; zweckmässig verbindet man diese mit der Prüfung auf Kalium und Natrium.

Anmerkungen.

Beim Versetzen von Metallsalzen mit Natriumthiosulfatlösung finden mitunter charakteristische Farbenänderungen statt, welche einen Rückschluss auf das Vorhandensein einiger Metalle zulassen. Die wichtigsten Farbenänderungen sind folgende:

1. Die Lösung wird vorübergehend violett, dann blassgrün: Eisenoxydsalze.

2. Die Lösung wird intensiv gelb: Uransalze.
3. Eine grüne Lösung wird gelb oder farblos: Kupfersalze.
4. Eine grüne Lösung wird blassroth: Kupfer- und Kobaltsalze.
5. Eine blaugrüne Lösung wird gelbgrün: Nickel- und Kupfersalze.

Charakteristisch ist ferner das Verhalten von Kupfer- und Wismuthsalzen bei Gegenwart von Zinnchlorür; es erfolgt dann beim Erwärmen auf Zusatz von Natriumthiosulfat nicht sofort ein Niederschlag, sondern es entsteht eine klare, braune Flüssigkeit, die erst nach mehreren Minuten auf einmal gerinnt.

Bei genauen Analysen muss man auch darauf achten, dass möglicherweise in dem durch Natriumthiosulfat erzeugten Niederschlage auch Spuren von Silber sich noch vorfinden können, welche in üblicher Weise aufgefunden werden können.

Vorstehenden Gang habe ich in zahlreichen Versuchsanalysen erprobt; bei einiger Vorsicht und Aufmerksamkeit, welche ja auch beim Schwefelwasserstoffverfahren nothwendig sind, wird man stets zu richtigen Resultaten gelangen.

Über einige geeignete praktische Methoden zur Photographie des Spectrums in seinen verschiedenen Bezirken mit sensibilisirten Bromsilberplatten.

Von Dr. **J. M. Eder,**
Professor a. d. Staatsgewerbeschule in Wien.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1886.)

Photographien des Spectrums mit besonderer Berücksichtigung des stärker brechbaren Theiles von Grün (Fraunhofer'sche Linie *E*) bis in das äusserste Ultraviolett.

Zur Photographie des stärker brechbaren Theiles des Spectrums eigneten sich die gewöhnlichen Bromsilbergelatine-Trockenplatten wegen ihrer grossen Lichtempfindlichkeit vortrefflich. Dieselben wurden auch zu diesem Zwecke oftmals (Vogel, Hartley, Cornu, Hasselberg, Schumann u. A.) verwendet und haben das Collodion-Verfahren völlig verdrängt, da die Empfindlichkeit 5- bis 30mal grösser ist und man ohne Schaden die Belichtungszeit auf mehrere Stunden, ja mehrere Wochen [1] verlängern kann.

Da die gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten das Maximum ihrer Empfindlichkeit im Blau haben (s. Fig. 1 auf Tafel I)

[1] Um das Spectrum der nicht leuchtenden Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners photographiren zu können, musste ich beim blauen Flammenkegel 12 Stunden bis zwei Tage lang belichten, und erhielt auf Erythrosinplatten vollkommen deutlich das Swan'sche Spectrum mit viel mehr Linien als in den Lecoq de Boisbaudran'schen Spectraltafeln angegeben sind. Der obere farblose Theil ist viel lichtschwächer; man nahm bis jetzt an, dass er nur ein schwaches continuirliches Spectrum (ohne Linien) gebe (Swan). Nach 8- bis 14tägiger Lichtwirkung erhielt ich jedoch ein Spectrums dieses Theiles, welches zum Theile die Hauptlinien des Swan'schen Spectrums aufweist, daneben aber ein anscheinend continuirliches Spectrum im Blau bis Violett, welches von zahlreichen Halbschatten-Bändern durchzogen ist.

und diesen Bezirk, sowie einerseits das Violett und Ultraviolett und anderseits das Blaugrün sehr deutlich wiedergeben, so sind zur Photographie dieser Strahlen keine anderen Hilfsmittel erforderlich. Es sei jedoch erwähnt, dass die im Handel vorkommenden Trockenplatten nicht alle denselben hohen Grad der Lichtempfindlichkeit haben und man mit dem Warnerke'schen Sensitometer zuvor vergleichende Empfindlichkeitsproben vornehmen soll. [1]

Man kann allerdings auf gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten das Sonnenspectrum bis gegen *C* (und noch weiter aus Roth) photographiren, wenn man länger belichtet und wenn man farbige Schirme vor den Spalt bringt, um den blauen Theil auszuschliessen. (Vergl. die Photographie des Sonnenspectrums auf gewöhnlichen Bromsilberplatten in Fig. 11 Tafel II.)

Jedoch werden die Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspectrums im weniger brechbaren Theil merklich schärfer und deutlicher ausgeprägt, wenn man das Bromsilber durch geeignete Farbstoffe sensibilisirt. Es wird das Bromsilber nicht nur viel lichtempfindlicher, für die betreffenden gelben, rothen etc. Strahlen (z. B. Erythrosin, Cyanin, Coeruleïn), sondern das Spectrumbild ist auch viel schärfer und besser definirt. [2] Dieser letztgenannte Vortheil ist nicht zu unterschätzen. Manche Farbstoffe (z. B. gewisse Induline), welche man zum Bromsilber zusetzt, bewirken keinen Gewinn, sondern mitunter sogar einen Verlust an quantitativer Empfindlichkeit (beziehungsweise Gesammtempfindlichkeit für weisses Licht); trotzdem kann ihre Verwendung zum Färben der Bromsilberschichte von Nutzen sein, weil man bei langer Belichtung und intensiven Lichtquellen eine bessere Definirung der photographirten Spectren und deutliche Unterscheidung der scharfen Linien erhält, als dies bei gewöhnlichem

---

[1] In der photographischen Praxis verlangt man von hochempfindlichen Platten 20 bis 23 Grad Warnerke; übrigens werden gegenwärtig Platten von 24 bis 25 Grad Warnerke von einigen Fabriken in den Handel gebracht.

[2] So befördert z. B.: Coerulein, Sensitogrün, Benzopurpurin und andere Farbstoffe die Schärfe der Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum nicht nur im weniger brechbaren Theil, für welchen sie als Sensibilisatoren wirken, sondern auch im Ultraviolett.

(nicht farbstoffhältigem) Bromsilber im weniger brechbaren Theile möglich ist.

Photographie des Spectrums mit Berücksichtigung des weniger brechbaren Theiles vom Grün bis in das äusserste Roth.

Durch die epochemachende Entdeckung der Wirkung der Farbstoffe als Sensibilisatoren für die weniger brechbaren Strahlen durch H. W. Vogel ist das Mittel gegeben, das Bromsilber durch geeignete Farbstoffe für Grün, Gelb und Roth empfindlich zu machen. Bekanntlich wirken die Farbstoffe auf Bromsilber äusserst verschieden und es sind langwierige Untersuchungen nothwendig, um auf empirischem Wege die sensibilisirende Wirkung der einzelnen Farbstoffe sowie ihre vortheilhafteste Anwendung sicherzustellen. Hierüber verweise ich auf meine früheren Abhandlungen [1] welche diesen Gegenstand behandeln und erwähne, dass insbesondere V. Schumann ausgezeichnete Resultate mit seinen Erythrosin- und Cyaninplatten bei der Spectralphotographie erhielt.

Ich gebe hier jedoch eine ausgewählte kleinere Anzahl von Sensibilisirungsmethoden für Bromsilbergelatine, welche mir bei der Photographie des Sonnenspectrums (sowie bei Funkenspectren und Spectren Geissler'scher Röhren) unter vielen Hunderten von Versuchen die besten Resultate gaben, um für den Spectralanalytiker leitende Gesichtspunkte betreffs der geeigneten spectrographischen Methoden zu geben.

Die im Handel vorkommenden orthochromatischen Platten sind meistens mit Erythrosin gefärbt und zeigen dann (wie ich schon im Jahre 1884 zuerst publicirte) ein Maximum der Empfindlichkeit im Grün bis über *D*. Erythrosinplatten sind zur Photographie des Spectrums weiter gegen Roth nicht geeignet. Die im Handel vorkommenden Azalinplatten (nach H. W. Vogel) sind nicht nur für Grün und Gelb, sondern auch für Roth (bis über *C*) empfindlich; sie sind mit einer Mischung von Cyanin und Chinolinroth (Malmann und Scolik; H. W. Vogel) gefärbt.

---

[1] Sitzber. der kais. Akad. d. Wissensch., Wien, II. Abth., Bd. 90, Dec.-Heft 1884. — Ibid. Bd. 92., Dec.-Heft 1885 und Juni-Heft 1886.

Da wir gegenwärtig keine gefärbten Bromsilberplatten kennen, welche alle Spectralbezirke in gleichem Grade photographisch wiedergeben, so erscheint es vortheilhafter, für jeden Spectralbezirk, welchen man zu untersuchen wünscht, das Bromsilber durch passende Farbstoffe zu sensibilisiren. Dazu habe ich in meinen früheren Abhandlungen die Daten gegeben und im Nachstehenden theile ich meinen Arbeitsmodus, wie ich denselben in der Folge ausgearbeitet habe, mit.

Ich benütze zur Photographie der einzelnen Spectralbezirke folgende Präparate:

Von Ultraviolett bis Blaugrün (Fraunhofer'sche Linie *E*): Gewöhnliche Bromsilbergelatineplatten oder besser Jodbromplatten mit 3 bis 5 Procent Jodsilber (s. Fig. 1 und 2 Tafel I und II).

Von Ultraviolett bis Gelb (etwas über *D*):

1. Erythrosinplatten, welche annähernd gleich empfindlich sind für Ultraviolett bis Blau, jedoch auch im Grün und Gelb so sehr durch den Farbstoff empfindlich geworden sind (intensives Maximum zwischen *E*—*D*), dass daselbst die Wirkung ungefähr gleich jener im Blau ist (s. Fig. 2 Tafel I). Die Erythrosinplatten leisten im blauen bis ultravioletten Theil ebensoviel wie gewöhnliche Platten, sind aber diesen im Grünen und Gelben bedeutend überlegen; somit sind die Erythrosinplatten entschieden vorzuziehen.

2. Benzopurpurin 4 *B* macht das Bromsilber nicht so stark empfindlich wie Erythrosin, gibt aber ein breiteres Band der Sensibilisirung, welches sich näher an die Blauwirkung anschliesst und weiter über *D* ins Orange wirkt (s. Fig. 4 Tafel I). Benzopurpurinplatten vermögen die Erythrosinplatten an Empfindlichkeit nicht zu ersetzen. Wo aber an einer vielleicht 5mal längeren Belichtungszeit nichts liegt, sind erstere wegen der gleichmässigeren Wirkung im Grün bis Orange vorzuziehen.

Gut wirkt auch Chinolinroth (Vogel).

Von Ultraviolett bis Roth (gegen *C* und darüber bis *B*). In diesem Bezirke leisten Cyaninplatten das beste. Sie erfordern in der Regel eine längere Belichtung als gewöhnliche Platten oder Erythrosinplatten (s. u.), geben aber das Ultraviolett, Violett bis Blaugrün sehr deutlich; zeigen eine Stelle mangel-

hafter Empfindlichkeit im Grün ($F^1/_2 E$ bis $E^1/_2 D$), sind weniger gelbempfindlich als Erythrosinplatten, aber zeigen eine hohe Empfindlichkeit für Orange und Roth (auch für Gelb) (s. Fig. 7 Tafel I). Mit gelben oder rothen Schirmen tritt die Wirkung im Gelb bis Roth besonders deutlich hervor (s. Fig. 6 Tafel I).

Sensitogrün ist gleichfalls ein guter Sensibilisator für Orange und Roth, der in seiner Wirkung dem Cyanin ähnlich ist, jedoch wegen geringerer Rothempfindlichkeit nur mit Anwendung gelber Schirme (beim Sonnenspectrum) zur vollen Wirkung gelangt (s. Fig. 5 Tafel I.)

Den orangefarbigen bis rothen Bezirk des Sonnenspectrums (bis zum Infraroth) erhält man ausser auf Cyanin am besten auf Coeruleinplatten mit rothen Gläsern (*D* bis *A*). Den Theil von *D* bis *B* erhält man mit wesentlich kürzerer Belichtung auf Cyanin oder Sensitogrünplatten; an Gleichmässigkeit der Wirkung bis über *A* ist jedoch Coerulein überlegen (s. Fig. 10 und 13 Tafel II).

Farbige Schirme vor dem Spalte des Spectralapparates sind bei sehr hellen Lichtquellen, welcke alle verschiedenfarbigen Lichtstrahlen enthalten (z. B. Sonnenlicht, elektrisches Licht), sehr vortheilhaft, um jene Lichtstrahlen auszuschliessen, welche man nicht in die Untersuchung einbezieht (s. u.). Es ist immer räthlich den Zutritt von fremden Lichtmassen in den Apparat abzuhalten. Bei Linienspectren (z. B. Wasserstoff im Geissler'schen Rohr) ist diese Vorsicht überflüssig.

Ich verwende als gelben Schirm entweder gelbes Glas, welches hauptsächlich Ultraviolett, Violett und Blau absorbirt, oder Chrysoidinlösungen, welche insbesondere Blau absorbiren. Rothe Gläser lassen fast nur das orangefarbige und rothe Licht von *D* bis *A* durch.

Gelbe Chrysoidinschirme verhalten sich spectroskopisch wesentlich anders als als gelbes Glas. Während gelbes Glas (sog. Kohlen- oder Holzglas) eine allmählig verlaufende Absortion zeigt, welche in Ultraviolett am stärksten ist und gegen Blau zu allmählig abnimmt, zeigt Chrysoidin mitten im Spectrum ein Absorptionsband (s. Fig. 11 und 13 Tafel II). Sehr deutlich geht dies aus der vergleichenden Spectrumphotographie auf Bleu Copier-Platten

hinter gelben Glas- und Chrysoidinschirmen hervor (s. Fig. 8 Tafel II mit gelben Glase und Fig. 12, Tafel II mit Chrysoidinschirmen).

Das Absorptionsband der alkoholischen Chrysoidinlösung erreicht zwischen *F* und *G* im Sonnenspectrum sein Maximum. Es werden also gerade die blauen Strahlen unterdrückt, welche auf Bromsilbergelatine die stärkste photographische Wirkung ausüben, während Violett und Ultraviolett, sowie anderseits Grün, Gelb und Roth wenig geschwächt hindurchdringen. [1] Ich benütze meistens alkoholische Chrysoidinlösungen von 1 Theil Chrysoidin in 10.000 bis 16.000 Theilen Alkohol. Die Schichte ist 11 Mm. dick und befindet sich in einer planparallelen Wanne unmittelbar vor dem Spalte.

Hinter solchen Chrysoidinwannen lässt sich die photographische Wirkung des Sonnenspectrums viel besser gegen Grün bis Roth untersuchen, weil das heftig wirkende blaue Licht ausgeschlossen ist. Das blaue Licht nämlich, welches in dem nie fehlenden zerstreuten Lichte [2] im Spectrographen enthalten ist, wirkt schädlich auf die Klarheit der schwächer wirkenden Spectralbezirke. Schliesst man jedoch die Hauptmassen von blauem und violettem Lichte aus, so erhält man sehr reine Spectrumbilder von Grün bis Roth.

Hinter Chrysoidinschirmen kann man sogar die Lichtempfindlichkeit des gewöhnlichen Bromsilbers bis *B*, ja sogar

[1] Das Absorptionsspectrum der Chrysoidinlösungen ist meistens unrichtig angegeben. So fand z. B.: Stebbins, dass die Absorption desselben von Blau sich über das Violett gleichmässig, ja sogar im Violett etwas ansteigend erhebt. Die Photographie des Absorptionsspectrums ergibt das Gegentheil, indem die Absorption gegen Violett rasch abnimmt. Der Grund dieser widersprechenden Angaben liegt darin, dass die Beobachtung der Absorptionsspectren im violetten Theile mit dem Auge viel unsicherer ist, als die photographische Aufnahme. Ganz geringe Lichtschwächungen im Violett erscheinen bei der Beobachtung breiter Absorptionsstreifen dem Auge oft bedeutend und man lässt sich verleiten, die Absorptionscurve ansteigend zu zeichnen. Nicht nur beim Chrysoidin, sondern in vielen ähnlichen Fällen liefert die photographische Methode allein richtige Resultate, wenn es sich um das stärker brechbare Ende des Spectrums handelt. Ich unterziehe eine Anzahl von Substanzen nach diesen Gesichtspunkten nunmehr einer neuen Untersuchung.

[2] Diffuses Licht kommt in den Spectrographen durch die mehrfache Reflexion des Lichtes von Linsen und Prismen etc. Bei photographischen

bis *A* verfolgen. Ich erhielt insbesondere den Bezirk von *F* bis *D* dadurch (bei reichlicher Belichtung) scharf. (s. Fig. 11 Tafel II).

Chrysoidinschirme sind also besonders empfehlenswerth, sobald es sich um das Studium des Ultraviolett bis gegen *F* und anderseits von Grün (*F* bis *E*), Gelb und Orange handelt.

Gelbes Kohlenglas absorbirt insbesondere Ultraviolett, Violett, Blau und wenig Grün, wobei die Absorption von dem brechbareren Ende gegen das weniger brechbare allmählig abnimmt.[1]

Solche Schirme können also nur verwendet werden, wenn es sich um das sichtbare Spectrum von *H* bis Gelb handelt.

Das blaue Ende des Spectrums wird dadurch soweit gedämpft, dass bei Erythrosin- oder Cyaninplatten nur mehr das Grün bis Gelb (respective Orange und Roth) wirken, während im Blau nur eine schwache Wirkung zu bemerken ist (s. Fig. 3 und 6 Tafel I).

Auf Platten, welche mit Sensitogrün oder Benzopurpurin gefärbt sind, überwiegt die Grün- und Gelbempfindlichkeit (respective Rothempfindlichkeit) nicht so bedeutend, sondern das durch gelbes Glas gegangene Sonnenlicht ist in seiner Intensitätsvertheilung der farbigen Strahlen so beeinflusst, dass das Violett bis Orange ungefähr als continuirliches Band photographisch abgebildet werden [2] (s. Fig. 4 Tafel I). Handelt es sich also um eine Wiedergabe des Spectrums von *H* bis über *D*, so wären Benzopurpurinplatten mit gelber Scheibe entsprechend; Sensitogrün wirkt unter diesen Umständen bis *C* (s. Fig. 5)

Aufnahmen des Sonnenspectrums wird das zerstreute Licht oft recht störend bemerkbar, indem es in den rothen oder anderen lichtschwächeren Theilen eines Spectrums oft eine allgemeine Schwächung der Bromsilberschichte bewirkt, bevor die lichtschwachen Spectrallinien sich abbilden. Am stärksten tritt dieser Übelstand auf, wenn eine Lichtquelle sehr viele intensive blaue Strahlen enthält, neben wenigen rothen Strahlen. Hier tritt die Wirkung der rothen Strahlen dann immer gegenüber jenen des diffusen blauen Lichtes zurück; sind überdies die Platten sehr wenig rothempfindlich und stark blauempfindlich, wie dies bei gewöhnlichen Bromsilberplatten der Fall ist, so wird der Übelstand nur um so schlimmer und man erhält eine gleichmässige Schwärzung der ganzen Bildfläche. Bei Platten, welche für Orange und Gelb sensibilisirt sind, verhält es sich weit besser, obschon auch hiebei gelbe oder rothe Gläser von Vortheil sind.

[1] Gelbes Silber-Ueberhangsglas absorbirt statt Blau nur Violett bis *H*, lässt aber viel Ultraviolett hindurch.

[2] Ein Minimum bei *E* tritt mehr oder weniger deutlich hervor.

In vielen Fällen werden werden jedoch der kürzeren Belichtung halber Erythrosin- oder Cyaninplatten ohne Gelbscheibe vorzuziehen sein.

Rothes Glas vor dem Spalte des Spectralapparates ist sehr geeignet bei der Photographie des rothen Spectralbezirkes heller Lichtquellen. Rothes Überfangglas (Kupferoxydulglas) lässt hauptsächlich nur Licht von der Fraunhofer'schen Linie *D* bis zum äussersten Roth durchdringen. Die brechbareren Strahlen werden aber nicht alle gleichmässig stark absorbirt, sondern bei sehr kräftiger Lichtwirkung bemerkt man den Durchgang von blauen Strahlen (*G* bis *F*). Der ultraviolette Theil sowie Grün und Gelb (von *F* bis *D*) wird ganz absorbirt; gelbes Licht bei *D* dringt jedoch schon theilweise durch.

Dadurch dass man alles fremde Licht ausschliesst, lässt sich der rothe Theil des Spectrums selbst auf gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten leidlich photographiren; ja Draper konnte sogar unter günstigen Bedingungen Infraroth photographiren.

Rothe Glasschirme sind jedoch mit vollem Erfolge (beim Sonnenspectrum) nur dann zu verwenden, wenn die Platten mit Cyanin (Schumann), Sensitogrün oder Coeruleïn für Roth sensibilisirt wurden (s. Coeruleïnplatten hinter rothem Glase Fig. 10 Tafel II).

Selbstverständlich können noch verschiedenartige andere farbige Schirme in demselben Sinne, wie hier angegeben ist, verwendet werden (z. B. für gelbe Flüssigkeitsschirme: Methylorange, Tropaeolin etc.).

Die photographischen Operationen bei der Herstellung von Spectrum-Photographien.

Obschon die photographischen Operationen im Wesentlichen dieselben sind, wie bei der Herstellung von anderen Photographien auf Bromsilbergelatine, so erscheint es mir dennoch wichtig, auf jene Arbeitsmodalitäten einzugehen, welche sich in meinen Händen bei der Herstellung von vielen Hunderten von Spectrumphotographien am besten bewährt haben; ein photographisches Spectrumbild ist allerdings nach jedem üblichen Entwicklungsprocess herzustellen, allein es mangelt solchen Bildern entweder die Intensität und Kraft der Linien oder das ganze Spectrumbild verschwimmt in einen übermässig undurch-

sichtigen Streifen, in welchem alle Zartheiten und Einzelnheiten der Linien begraben sind.

1. Einrichtung der Dunkelkammer. Dieselbe soll geräumig und gänzlich zu verfinstern sein, so dass selbst nach viertelstündigem Aufenthalte (wo das Auge empfänglich für schwache Lichteindrücke wird) nirgends ein Schimmer von Tageslicht zu bemerken ist. Das Zimmer soll trocken sein und wo möglich eine lichtdichte Ventilation haben.[1]

2. Die Beleuchtung der Dunkelkammer geschieht mit einer dunkelrothen Laterne, deren eine Hälfte mit braunem Seidenpapier bedeckt ist, so dass das rothe Licht, welches die in Farbstoffen sensibilisirten Platten streift noch stark gedämpft wird.

Die gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten kann man ohne Besorgniss beim directen rothen Lichte betrachten und mit einem weichen Bleistift (auf der Gelatineseite) beschreiben (signiren). Aber niemals lasse man Bromsilberplatten längere Zeit bei rothem Lichte offen liegen.

Sensibilisirte Platten soll man nur dem gedämpften Licht aussetzen und auch dies so wenig als möglich.

3. Wahl der Bromsilberplatten. Zu diesem Zwecke eignen sich alle guten Bromsilbergelatineplatten des Handels, welche von den Photographen zur Herstellung von Porträten etc. benützt werden. [2] Die eigene Erzeugung von Bromsilbergelatineplatten ist dem Ungeübten entschiedenst abzurathen, da er die Unsicherheit seiner Resultate nur vermehren würde.

4. Das Baden der Platten in den Farbstofflösungen. Die Farbstofflösungen sollen filtrirt sein und sich in reinen Porcellan- oder Glastassen so reichlich befinden, dass die einge-

---

[1] Vergl. Eder's Photographie mit Bromsilbergelatine. 1886. Halle a. S. (III. Band des „Ausführliches Handbuch der Photographie").

[2] Es ist allerdings nicht ganz gleichgiltig, welche Trockenplatten man mit Farbstoffen sensibilisirt. Jodreiche Platten sind im Allgemeinen zur Herstellung rothempfindlicher Platten mittels Cyanin etc. weniger geeignet, als reine Bromsilberplatten. Da indessen die „Bromsilbergelatineplatten" des Handels fast niemals mehr als zwei bis drei Procent Jodsilber enthalten, so können Physiker und Chemiker, welche sich auf photographische Specialstudien nicht einlassen wollen, unbesorgt beliebige käufliche Bromsilberplatten benützen sobald diese gute Empfindlichkeit (18 bis 23 Grad des Warnerke-Sensitometers) besitzen.

tauchte Platte vollkommen bedeckt ist. Man sorge durch Bewegen der Tasse, dass die Lösung die eingetauchte Platten rasch und gleichmässig bedecke. Selbstverständlich muss die präparirte Schichte der Platte (die Bromsilberschichte) nach aufwärts liegen; würde sie gegen den Boden liegen, so würde sie aufgerieben und unvollständig durchtränkt werden.

Das Baden dauert 3 bis 5 Minuten. Man nimmt hierauf die Platten heraus, lässt sie ein wenig abtropfen, und stellt sie zum Trocknen auf einen sogenannten „Plattenständer", worauf die Platten ziemlich rasch trocknen. [1]

Während des Badens und Trocknens soll kein directes rothes Licht (womöglich überhaupt kein Licht) auf die Platten fallen.

5. Das Trocknen soll nicht zu lange dauern (s. u.). Die Platten sind nur einige Wochen haltbar [2] (s. u.).

6. Belichtung der Platten im Spectralapparat. Dieselbe muss empirisch ermittelt werden. Es ist zu empfehlen drei oder vier verschiedene Belichtungszeiten z. B. 1, 10, 60 Secunden zu versuchen (bei Sonnen- oder elektrischem Lichte) und auch in der Folge, wenn man die richtige Zeit ermittelt zu haben glaubt, jedes weitere Experiment mit zwei Belichtungszeiten zu lmachen, welche um das $1^1/_2$fache bis Doppelte auseinander liegen.

7. Die Hervorrufung (Entwicklung) des Bildes. Die Hervorrufung des unsichtbaren Lichtbildes braucht nicht unmittelbar nach der Belichtung zu erfolgen, sondern kann mehrere Tage (sogar mehrere Wochen) später erfolgen. Immerhin rathe ich, sobald Platten benützt werden, welche in ammoniakalischen Farbbädern sensibilisirt wurden, die Entwicklung bald nach der Belichtung vorzunehmen, und die Platten nicht länger als eine

---

[1] Stellt man die Platten auf eine Unterlage von Fliesspapier an eine Wand, so trocknen sie langsamer und ungleichmässiger als auf einem Plattenständer, wo die Luft von allen Seiten zutreten kann.

[2] Gewöhnliche Bromsilbergelatineplatten halten sich viele Monate lang unverändert. Im amoniakalischen Farbbade aber wird die Haltbarkeit der meisten Platten beeinträchtigt, so dass man nach zwei Wochen nicht mehr mit Sicherheit auf die unveränderten Eigenschaften der Platten rechnen darf. (Vergl. insbesondere bei Cyanin.)

Woche unentwickelt liegen zu lassen, da die Platten sonst schleierig werden könnten.

Von den vielen Entwicklern, welche bei Bromsilbergelatineplatten möglich sind, erweist sich für unseren Zweck sowohl der „Eisenoxalat-", als „Pottaschen-", als „Sodaentwickler" brauchbar.[1]

Ich arbeite gegenwärtig ausschliesslich mit dem Sodaentwickler, welcher mir je nach Bedarf zarte und intensive Bilder liefert, und die Platten sehr klar erhält.

Man stellt zwei Lösungen her:

A. Pyrolösung. 100 Grm. neutrales schwefligsaures Natron und 14 Grm. Pyragallol werden in 500 CCtm. Wasser gelöst und 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, wodurch die Haltbarkeit der Lösung vermehrt wird. Diese Lösung hält sich in verschlossenen Flaschen mehrere Wochen lang.

B. Sodalösung. 50 Grm. krystallisirte reine Soda werden in 500 CCtm. Wasser gelöst.

Unmittelbar vor dem Gebrauche mischt man:

20 CCtm. Pyrolösung,
20 CCtm. Sodalösung,
40 CCtm. Wasser
und drei bis vier Tropfen Bromkaliumlösung (1 : 10).

Die Wirkung dieses Entwicklers lässt sich modificiren. Nimmt man weniger Wasser (z. B. 20 CCtm.) so erscheint das hervorgerufene Bild kräftiger, intensiver. Nimmt man noch mehr Wasser (z. B. 60 CCtm.) so erscheint das Bild sehr zart und dünn und ist in der Regel für Spectralzwecke zu monoton.

Das Bromkalium wirkt als Verzögerer. Es verlangsamt die Hervorrufung, hält aber die Platten sehr schön klar; die nicht belichteten Stellen des Bromsilbers sollen im Entwickler ganz weiss bleiben.

Cyaninplatten, bei welchen im Farbbade reichlich Ammoniak enthalten ist, benöthigen oft 10 bis 20 Tropfen Bromkaliumlösung. Man muss aber dann doppelt so lange entwickeln. Während des Entwickelns schwenkt man die Tasse immerfort.

Die Dauer der Entwicklung dauert im Durchschnitt 2 bis 3

[1] Vergl. hierüber Eder's „Photographie mit Bromsilbergelatine" 1886. (Halle a. S.)

Minuten, wenn das photographische Spectrum sehr lichtstark war; dagegen 5 bis 10 Minuten, wenn es lichtschwach war. Lichtschwache Spectren z. B. von Geissler'schen Röhren erfordern besondere Achtsamkeit beim Entwickeln, damit der schwache Lichteindruck sichtbar gemacht werden kann.[1]

Man beurtheilt das Bild, indem man die Platte aus dem Entwickler nimmt und gegen die rothe Laterne hält. Während der anderen Zeit deckt man die Entwicklungstasse mit einem Cartondeckel zu, so dass gar kein Licht zutreten kann. Es würde nämlich auch das schwache rothe Laternenlicht die rothempfindlichen Cyaninplatten zersetzen („verschleiern").

8. Nachdem das Bild im Entwickler kräftig genug erschienen ist, wird es in einer Schale mit Wasser etwas abgespült, und dann in eine ungefähr gesättigte Lösung von Alaun durch 1—2 Minuten gelegt. Das Alaunbad festigt die Schichte und nimmt die gelbliche Färbung hinweg, welche der Gelatineschichte von dem Pyrogallolbade anhängt.

9. Die Platten kommen nun in das Fixirbad. Dasselbe besteht aus einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron in ungefähr 4 bis 6 Theilen Wasser. Sobald das Bromsilber aufgelöst und jede milchige Trübung verschwunden ist (was 3 bis 10 Minuten lang dauert), so ist die Platte fixirt. Man belasse die Platte lieber 5 Minuten zu lange im Fixirbade, als zu kurze Zeit. Haftet die Gelatineschichte nicht ganz fest am Glase, so mische man dieses Fixirbad mit dem gleichen Volumen gesättigter Alaunlösung; das Bad trübt sich (Ausscheidung von Schwefel), und wird nach einigen Stunden verwendet; es kann 8 Tage lang benutzt werden. In dem gemischten Bade hält sich die Schichte sehr gut.

10. Die Platten werden nach dem Fixiren ans Tageslicht gebracht, unter dem Wasserhahn gut abgespült, in eine Schale mit reinem Wasser gelegt und (unter öfterem Wasserwechseln)

---

[1] Für sehr lichtschwache Spectren empfehle ich folgende Mischung:
20 CCtm. Pyrolösung,
20 „ Sodalösung,
20 „ Wasser.
Ich füge kein Bromkalium hinzu; nur in dem Falle, dass Platten sich in diesem Entwickler „verschleiern", setze ich einige Tropfen KBr zu.

eine halbe Stunde lang ausgewässert, nochmals abgespült und dann aufrecht stehend (auf einem Plattenständer) getrocknet.

Das Trocknen nimmt einen halben Tag in Anspruch.

11. Die fertigen Platten sollen mit „Negativlack" lackirt werden und niemals unlackirt zum Copiren verwendet oder aufbewahrt werden. Solcher Photographen-Negativlack ist überall käuflich zu haben.

Methoden zur Sensibilisirung der Bromsilbergelatine für einzelne Spectralbezirke.

Erythrosinplatten (s. Fig. 2 und 3 Tafel I).

Gute empfindliche Bromsilbergelatineplatten des Handels werden in einer ammonikalischen Lösung von Erythrosin *(Tetrajodfluoresceinkalium,* auch bläuliches Eosin oder Jodeosin genannt) gebadet.

Das Erythrosin soll rein sein; d. h. es soll keine Beimengungen von gewöhnlichem Eosin *(Tetrabromfluoresceinkalium* oder *natrium)* oder anderen Farbstoffen enthalten und keine fremden Jodsalze. Das Erythrosin (Jodeosin) unterscheidet sich vom gewöhnlichen Eosin (Bromeosin) dadurch, dass die wässerige Lösung des letzteren gelbgrün fluorescirt, die Lösung der ersteren aber nicht fluorescirt. Alle Erythrosinsorten des Handels sensibilisiren das Bromsilber für Grün und Gelb, aber nicht alle im gleichen Grade.[1]

Das Erythrosinbad wird folgendermassen hergestellt:

100 CCtm. Wasser,
1 „ Erythrosinlösung (1 : 400), [2]
$^1/_2$ „ Ammoniak ($d = 0{\cdot}91$). [3]

---

[1] Gute Sorten von Erythrosin liefert Dr. Schuchardt in Görlitz.

[2] Vermehrung des Erythrosingehaltes in obiger Vorschrift auf $1^1/_2$ bis 2 CCtm. ist bei manchen Platten günstig; bei andern vermindert dies die Gesammtempfindlichkeit des gefärbten Bromsilbers, bewirkt aber das etwas stärkere Hervortreten des Sensibilisirungsmaximums im Grün und Gelb.

[3] Eine grössere Menge von Ammoniak (z. B.: 1 bis 2 CCtm.) steigert die Gesammtempfindlichkeit der Platten nicht unwesentlich. Manche Bromsilbergelatine verträgt aber nicht so grosse Mengen Ammoniak sondern wird zersetzt und gibt schleierige Bilder. Vertragen die Platten ohne Schaden mehr Ammoniak, so kann man von dieser Steigerung der Empfindlichkeit Gebrauch machen.

Diese Lösung[1] wird in eine flache Porcellantasse ungefähr 1 Ctm. hoch gegossen, die Bromsilbergelatineplatte (mit der überzogenen Schichte nach aufwärts) hineingelegt, die Tasse einigemale bewegt, so dass die Flüssigkeit die Platte überall gut überfluthet. Im Bade bleibt die Platte 3 bis 4 Minuten lang.[2] Sie wird dann herausgehoben und aufrecht auf einem sogenannten Plattenständer an freier Luft getrocknet. Hiezu eignen sich Warmtrockenkästen nicht gut. Am besten ist es, die feuchten Platten in der völlig verfinsterten Dunkelkammer frei stehend trocknen zu lassen. Das Trocknen soll in 5 bis 12 Stunden beendigt sein; Stellen, welche durch längere Zeit feucht bleiben, markiren sich meistens an dem fertigen photographischen Bilde.

Die in dem ammoniakalischen Erythrosinbade gefärbten Bromsilbergelatineplatten sind namhaft empfindlicher (sowohl gegen weisses Licht im Allgemeinen, als auch gegen grünes und gelbes Licht im Besonderem) als Bromsilberschichten, welche man erhält, wenn man die Bromsilbergelatine gleich bei der Darstellung im warmen geschmolzenen Zustande mit Erythrosin vermischt und damit die Glasplatten überzieht.[3]

Uberdies ist es für den Experimentator bequemer, sich gewöhnliche (nicht mit Farbstoffen versetzte) Bromsilbergelatineplatten zu kaufen und dann nach Gutdünken selbst durch passende Farbstoffe zu sensibilisiren.

Die Erythrosinplatten sind gegen weisses Licht ungefähr ebenso empfindlich als die ursprünglichen Platten waren; mitunter ist die Empfindlichkeit sogar etwas gestiegen. Grünes und gelbes Licht wirkt aber ganz ausserordentlich viel kräftiger auf

---

[1] Das Farbstoffbad kann in verschiedenen Varianten angewendet werden. Empfehlenswerth ist auch (Dr. Mallmann und Scolik's Methode, Photogr. Corresp. 1886, S. 140) ein Vorbad von 100 CCtm. Wasser und 1 CCtm. Ammoniak, worin die Platten 2 Minuten weichen; hierauf folgt das Farbstoffbad, das aus 100 CCtm. Wasser, 4 CCtm. Erythrosinlösung (1 : 400) und 2 CCtm. Ammoniak besteht. (Dauer dieses Bades 1 bis 1¼ Minuten.)

[2] Zu kurze Badezeit bewirkt unvollkommene Färbung der Schichte. Nach übermässig langer Badezeit (10 bis 15 Minuten) würde die Gelatineschicht zu viel Farbstoff aufnehmen, was der Gesammt-Lichtempfindlichkeit schadet.

[3] Diese Angabe machte zuerst V. Schumann und sie wurde seitdem allgemein anerkannt.

Erythrosinplatten ein, während ein Verlust der Empfindlichkeit in Blau, Violett und Ultraviolett bei photographischen Spectralaufnahmen nicht fühlbar ist.[1]

Benzopurpurinplatten (Fig. 3 Tafel I).

Zum Studium von Absorptionsspectren, bei welchen ich hinlängliches Licht zur Verfügung habe, benütze ich Benzopurpurinplatten. Dieselben sind zwar etwas weniger empfindlich gegen weisses Licht, als Erythrosinplatten, sie sind auch verhältnissmässig unempfindlicher gegen grünes und gelbes Licht als Erythrosinplatten. während ihre Blauempfindlichkeit überwiegend hervortritt. Allein trotzdem zeigen die Benzopurpurinplatten den Vortheil, dass sie die Region von *E* bis $D^1/_3$ *C* gleichmässiger als breites Sensibilisirungsband wiedergeben, während Erythrosin eine intensivere, sich bei $E^1/_2D$ zu einem kräftigen Maximum erhebende photographische Wirkung hervorbringt.

Ich benütze Benzopurpurinplatten, sobald ich Absorptionsspectren des Sonnenlichtes in Farbstofflösungen etc. in dem Bezirke *E* bis über *D* zu untersuchen habe.

Zur Photographie von lichtschwachen Emissionsspectren ziehe ich Erythrosinplatten (für Grün bis Gelb) oder Cyaninplatten (für Orange und Roth bis *C*) vor.

Als Benzopurpurinbad ist zu empfehlen:

100 CCtm. Wasser,
2 „ wässerige Benzopurpurin 4 *B*-Lösung (1 : 400),
$^1/_2$ bis 1 CCtm. Ammoniak.

Das Benzopurpurin 4*B* ist zu beziehen von der Anilinfarbenfabrik vormals Beyer in Elberfeld.

Cyaninplatten (Fig. 6 und 7 Tafel I).

„Cyaninplatten" werden durch Baden von Bromsilbergelatineplatten in wässerig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Ammoniak hergestellt. Solche Platten zeigen eine ausserordentlich gesteigerte Empfindlichkeit für Orange und Roth und

[1] Bei genauer Vergleichung zeigt sich wohl unter Umständen die gewöhnliche Bromsilberplatte ein wenig empfindlicher für Blau und violett als die Erythrosinplatte, jedoch ist dies für die Praxis ohne Belang.

müssen deshalb mit aller Vorsicht hergestellt werden. Während des Badens der Platten darf nur ganz dunkelrothes Licht verwendet werden und vor der rothen Laterne soll ein Schirm von braunem durchscheinendem Papier angebracht sein; am besten ist es gar kein Licht während des Badens und Trocknens auf Cyaninplatten fallen zu lassen.

Ich benütze das Cyaninbad in derselben Weise, wie ich im December 1884 beschrieben habe,[1] nämlich:

100 CC. Wasser,
2 „ alkoholisch Cyaninlösung (1 : 400),
½ „ Ammoniak ($d = 0{\cdot}91$).

Dieses Gemisch muss durch reines Papier[2] filtrirt und rasch verwendet werden, weil es im Lichte bald ausbleicht und dann seine Wirkung zum Theile einbüsst. Auch die alkoholische Cyaninlösung soll im Dunklen aufbewahrt und überhaupt nicht zu alt sein, wenn sie ihre volle Wirksamkeit zeigen soll. Ich stelle alle 8 Tage die Lösung frisch her.

In dem Bade bleiben die Platten unter beständigem Schwenken 4 Minuten lang, worauf man sie freiwillig an der Luft trocknen lässt.

Die Cyaninplatten besitzen eine geringere Gesammtempfindlichkeit als gewöhnliche Bromsilberplatten oder Erythrosinplatten und müssen je nach Umständen 2 bis 5mal langer[3] belichtet werden, wenn sie das Spectrum in allen Theilen (für welche sie überhaupt empfindlich sind) wiedergeben sollen. Durch Vermehrung des Ammoniakzusatzes in obigem Bade auf 1 bis 2 CCtm. kann man die Empfindlichkeit der Cyaninplatten erhöhen, jedoch werden dann die photographischen Bilder meistens schleierig.

Sehr gute Resultate gibt auch die etwas umständlichere Schumann'sche Färbungsmethode.[4] Er bringt die Platten zunächst in ein Vorbad von ¼ bis 2 CCtm. Ammoniak und 100 CCtm. Wasser, worin sich die Schichte lockert. Nach 2 Minuten nimmt

[1] Sitzber. der kais. Akad. d. Wissensch., Wien, II. Abth., Dec.-Heft 1884. (4. December.)

[2] Schumann empfiehlt Filtration über Glaswolle.

[3] Ich hatte schon Cyaninplatten in den Händen, welche mehr als zehnmal unempfindlicher gegen weisses Licht waren, als Bromsilberplatten.

[4] Photogr. Wochenblatt. 1885, S. 395 und 1886 S. 49. (Auch Dingler's Polytechnisches Journ. 1886. Bd. 258, S. 320.)

man sie heraus und badet sie in einem Gemisch von 100 Theilen Wasser, 1 bis 2 Theilen Ammoniak, 5 bis 10 Theilen Alkohol und 2 bis 5 Theilen alkoholischer Cyaninlösung (1 : 500). Der grössere Alkoholgehalt des Cyaninbades verhindert dessen allzurasche Zersetzung. Da aber alkoholreiche Flüssigkeiten schwer in die Gelatineschichte eindringen, so wird die Schichte durch das ammoniakalische Vorbad gelockert.

Die Cyaninplatten sind 8 bis 14 Tage lang vollkommen haltbar. Namentlich im Sommer verändern sie sich aber beim langen Aufbewahren; es zeigen sich dann im Entwickler unregelmässige Reductionen und es tritt „Randschleier" auf.[1]

Sensitogrünplatten (Fig. 5 Tafel I).

Das Grün aus Paraoxybenzaldehyd und Dimethylanilin[2] will ich der Kürze halber „Sensitogrün" nennen, weil es sehr empfindlich gegen Alkalien ist (sich damit tief violett färbt) und auch ein guter Rothsensibilisator bei Bromsilbergelatine ist.

Bromsilber wird durch diesen Farbstoff stark gelb und rothempfindlich, indem ähnlich wie beim Cyanin ein breites Sensibilisirungsband sich vom Grün bis über *C* erstreckt, welches vor *D* bis gegen *C* sich zu einem breiten Maximum erhebt.[3]

Dieser Farbstoff macht das Bromsilber keineswegs empfindlicher für Spectrumorange oder Roth als Cyanin; es gelang mir bis jetzt nicht mit Sicherheit die Rothempfindlichkeit des Bromsilbers (gegenüber der Blauempfindlichkeit) in demselben Grade zu erhöhen, wie dies beim Cyanin leicht auszuführen ist, allein trotzdem ertheilt das Sensitogrün als Sensibilisator dem Brom-

[1] D. h. eine Platte mit „Randschleier" wird auch ohne vorhergegangene Lichtwirkung im Entwickler reducirt, und zwar insbesondere an den Rändern der Platte. Mit der Zeit schreitet der Randschleier gegen die Mitte vor und schliesslich ist die ganze Platte unbrauchbar.

[2] S. O. Fischer. Jahresber. f. Chemie 1881. S. 452. Ber. deutsch. chem Ges. 1881. S. 2522.

[3] Bei schwacher Färbung ist von diesem Maximum wenig bemerklich, sondern nur eine mässige Fortsetzung der Lichtwirkung von Blaugrün angefangen bis Orange. Bei stärkerer Färbung wird die Wirkung der gelben und rothen Strahlen in den angegebenen Grenzen sehr gesteigert und die Spectrallinien prägen sich sehr scharf aus. Bei übermässigem Farbstoffzusatz sinkt die Gesammtempfindlichkeit gegen Licht im Allgemeinen.

silber Eigenschaften, welche es zu einem schätzbaren Hilfsmittel für die Spectralphotographie lichtstarker Spectren machen.

Das Sonnenspectrum lässt sich auf Sensitogrünplatten sehr gut durch gelbe Gläser hindurch photographiren, wobei man dann den blauen Theil, sowie den orangefarbigen Theil mit annähernd gleicher Intensität am photographischen Negativ erhält.

Als Bad benütze ich:

100 CCtm. Wasser,

4 „ (beziehungsweise 3 bis 5 CCtm. Sensitogrünlösung in Alkohol) (1 : 400),

$^1/_2$ CCtm. Ammoniak (bis 1 CCtm. s. o.).

Diese violette Lösung muss filtrirt werden und soll bald verwendet werden. Die alkoholische Lösung ist viele Wochen lang haltbar; die mit Wasser und Ammoniak versetzte Mischung aber verdirbt schon nach einem Tage.

Die getrockneten Platten sind mehrere Wochen hindurch haltbar.

Ich halte Sensitogrünplatten für sehr geeignet zu gewissen Zwecken der astronomischen Photographie, z. B. der Sonne durch rothe Gläser. Da hiebei nur ein schmaler Spectralbezirk zur Geltung kommt, so werden Fehler durch mangelhafte Achromasie der Fernrohre eliminirt. Ähnliche Resultate lassen sich jedoch sicherlich auch mit anderen rothempfindlichen Platten (z. B. Cyaninplatten) erzielen.

Coeruleinplatten (Fig. 10 und 13 Tafel II).

Die bisher beschriebenen rothempfindlichen Platten zeigen ihre kräftigste Wirkung im Orange und Roth von der Fraunhofer'schen Linie *D* bis *C*. Am empfindlichtsten für diese Strahlen sind die Cyaninbromsilberplatten, dann folgen die Sensitogrünplatten, welche die Spectrallinien besonders scharf wiedergeben; weiter für das äussere Roth empfindlich waren Bromsilberplatten gefärbt mit Bleu-Coupier und anderen Farbstoffen, welche in meinen früheren Abhandlungen beschrieben wurden.[1]

Hier soll jedoch die Aufmerksamkeit nur noch speciell auf

[1] Vergl. insbesondere Eder: „Ueber die Wirkungen verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum". (Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Dec. Heft 1884 und Dec. Heft 1886.)

Coerulein gelenkt werden, welches mir zur Photographie des rothen Endes des Spectrums — von *D* bis über *A* ins Infraroth — von allen Präparaten die besten Dienste leistete. Coeruleinplatten geben diesen Bezirk mit einer Gleichmässigkeit und Schärfe, welche in hohem Grade befriedigend ist.

Das Coeruleinbad wird folgendermassen hergestellt:

Man löst 1 Theil Coerulein S. (wasserlösliches, bezogen durch Dr. Schuchardt in Goerlitz) in 100 Theilen Wasser auf und vermischt diese Lösung sofort mit ammoniakalischem Wasser in nachstehenden Verhältnissen:

100 CCtm. Wasser,

1 bis $1^1/_2$ CCtm. Coerulein. S.-Lösung (1 : 100),

$^1/_2$ (bis 1 CCtm.) Ammoniak ($d = 0{\cdot}91$).

Diese schön grüne klare Flüssigkeit wird ohne Zaudern sofort als Bad für hochempfindliche Bromsilbergelatineplatten 4 Minuten lang verwendet. Platten von geringer Empfindlichkeit eignen sich zu diesem Processe nicht.[1] Die gebadeten Platten sollen in 5 bis 6 Stunden trocken sein.

Die Coeruleinlösungen sind nicht haltbar; sie zersetzen sich zersetzen sich oft schon nach einer Stunde und werden dann trübe.

Die Coerulein-Bromsilberplatten zeigen eine hohe Empfindlichkeit für blaues Licht. Die Lichtempfindlichkeit gegen rothes Licht ist dagegen nicht so gross und bleibt in den Regionen *D* bis *C* weit hinter Cyanin zurück. Photographirt man dagegen das Sonnenspectrum nachdem man vor den Spalt dunkelgelbe Schirme (Chrysoidinlösungs. Fig. 13) oder rothes Kupferoxydulglas (Überfangglass. Fig. 10) vorgeschoben hat, so tritt die eigenthümliche sensibilisirende Wirkung des Coeruleins hervor. Das photographische Spectrumbild erscheint nach genügend langer Belichtung von *C* bis über *A* scharf ausgeprägt und namentlich der Bezirk von *D* bisüber *A* lässt sich hinter rothen Gläsern mit unvergleichlicher Schärfe der Fraunhofer'schen Linien photographiren.

Man beachte aber wohl, dass die Belichtungszeit unter diesen Umständen 1, 2 ja 5 Minuten im directen Sonnenlicht dauern kann, während Erythrosinplatten in 1 Secunde ausexponirt

[1] Die Bromsilbergelatineplatten sollen am Warnerke-Sensitometer mindestens ungefähr 20 Grade zeigen; solche Platten sind gegenwärtig leicht in den Niederlagen photographischer Gebrauchsartikel zu erhalten.

sind und Cyaninplatten unter den gleichen Umständen nur mehrere Secunden lang belichtet zu werden brauchen.

Die Coeruleinplatten empfehle ich daher ausdrücklich nur für die Photographie des rothen Theiles des Spectrums, sobald starke Lichtquellen zur Verfügung stehen und die Strahlen von geringster Brechbarkeit im sichtbaren Spectrum und dem Beginne des Infraroth abzubilden sind.

Übrigens sei der Umstand der Aufmerksamkeit empfohlen, dass Coeruleinplatten auch eine etwas gesteigerte Blauempfindlichkeit zeigen und sich (ohne gelbe oder rothe Schirme vor dem Spalte) auch gut zur Photographie des Ultravioletten, violetten und blauen Theiles des Spectrums eignen, indem es grössere Schärfe der Linien bewirkt;[1] man färbe aber dann die Platten etwas stärker ($1^1/_2$ CCtm. Farbe in obiger Vorschrift).

Bei der Photographie des blauen Spectralbezirkes ist keine längere Belichtung nothwendig, und das Sonnenspectrum schon in 1 Secunde genügend belichtet.

Über die Eignung von Bromsilbergelatineplatten zu genauen Messungen.

Die Messungen der Lage der photographirten Spectrallinien oder Streifen, soll auf der Glasplatte vorgenommen werden und nicht auf photographischen Papier-Copien. Das Papier dehnt sich während seiner Behandlung mit den Silber-, Fixirungs- und Waschbädern aus, und zwar ungleichmässig. Lässt man das Papier (Albuminpapier oder Salzpapier) freiwillig an der Luft trocknen, so ist das Verziehen desselben in der Regel bei einer geringen Länge von Spectralaufnahmen kaum bemerklich. Allein die Länge des Papieres ändert sich sehr bedeutend, wenn man es mit Kleister oder einem anderen Klebemittel auf Karton unter Streichen und Drücken befestigt. Diese Verzerrung (Ausdehnung) kann 2 bis 10% der ursprünglichen Länge betragen; dies ist ein Betrag, welcher selbst bei geringen Anforderungen an Genauigkeit für die Ortsbestimmung im Spectrum unzulässig ist. Von

[1] Dies gilt nicht nur für Coerulein, sondern auch für andere Farbstoffe; diese verhindern dann das Verschwimmen der Linien, welches bei gewöhnlichen Platten (ohne Farbstoffzusatz) bei reichlicher Lichtwirkung nicht selten eintritt, worauf ich schon früher hingewiesen habe. Es wirken aber nicht alle Farbstoffe in gleichem Masse günstig auf die Schärfe der Linien.

Messungen an photographischen Papiercopien wäre somit abzusehen.

Messungen über Ortsbestimmungen an spectrographischen Glasbildern bieten aber eine völlig zufriedenstellende Genauigkeit. Ich habe Bromsilbergelatineplatten schon vor längerer Zeit (mit Hilfe von einphotographirten Netzen) auf eine etwaige Verzerrung der Schichte geprüft und bei keiner der untersuchten Proben eine Verziehung, welche den Betrag von $^1/_{6000}$ erreicht hätte, constatiren können.[1] Ferner hat Hasselberg bei einer Reihe von Spectralphotographien auf Bromsilbergelatine und höchst genauen Messungen der Lage derselben an den Glasnegativen nachgewiesen, dass die Genauigkeit der Bestimmung der Wellenlänge sich hiebei auf fünf Stellen erreichen lässt[2], also den höchsten Anforderungen entspricht.

Dies gilt jedoch nur, wenn die Bromsilbergelatineschichte fest am Glase haftet. War die Gelatine, welche zur Herstellung der Emulsion diente, nicht fest, sondern befand sie sich in Folge zu langer Digestion in der Wärme im Beginne der Zersetzung, so kann sich die Bildschichte in den Bädern in Bläschen vom Glase abheben, welche dann ungleichmässig antrocknen. Zeigen sich solche Blasen, welche insbesondere während des Waschens nach dem Fixiren bei schlechten Bromsilbergelatineplatten auftreten, so ist die Aufnahme zu genauen Messungen ungeeignet. Das Vorhandensein solcher Blasen entgeht niemals dem Auge des

[1] Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie. Bd. 2. S. 25.

[2] Hasselberg schreibt (Annal. d. Physik u. Chemie. 1886. Neue Folge, Bd. XXVII. S. 415): „Man würde in Anbetracht der vielen und lang andauernden Waschungen, denen eine Gelatineplatte behufs Hervorrufung des Bildes unterworfen werden muss, vielleicht den Verdacht schöpfen können, dass eine Verschiebung zweier übereinander gelegter photographischer Spectra durch Verziehen der Haut beim Trocknen hervorgerufen werden könne. Gegen eine solche Annahme sprechen aber mehrere Erfahrungen. Erstens hat Eder für Gelatineplatten die Stabilität der Schichte geprüft, ohne einen den Betrag von $^1/_{6000}$ erreichende Verziehung zu constatiren. Zweitens würden, falls eine merkliche Verziehung stattgefunden hätte, die Abstände der Linien des Sonnenspectrums auf verschiedenen Platten verschieden sein. . . Innerhalb der Grenzen der möglichen Genauigkeit der Messungen ist dies aber nicht der Fall.“ (Hasselberg lässt eine Tabelle seiner Messungen in der Gruppe der Sonnenlinien bei λ=4653·70 folgen, welche diese Angaben bestätigen.)

Beobachters, da sie wie grosse Stecknadelköpfe erhaben hervortreten und Erbsengrösse erreichen können.

Aber ein anderer Umstand wird in der Regel weniger beachtet. Manche Bromsilbergelatineplatten zeigen keine glatte Oberfläche, sondern eine wellige Structur, welche vielleicht davon herrührt, dass die erwärmte Gelatine-Emulsion während des Aufgiessens auf die Glasplatte nicht mehr völlig flüssig, sondern halb erstart war. Solche Platten geben die geraden Spectrallinien nicht gerade, sondern wellenartig gekrümmt wieder. Schon mit einer schwachen Loupe kann man diese wellenartige Verziehung constatiren und solche Platten ausscheiden. Das der Übelstand von der Präparation der Platten und nicht von der Art der Entwicklung und Fixirung herrührt, schliesse ich aus dem Umstande, dass unter einigen Hundert Platten bloss drei oder vier derselben wellenartige Krümmung der Linien zeigten, während andere unmittelbar früher oder später hervorgerufene die Linien als Gerade wiedergaben.

Wendet man zwischen dem Entwickeln und Fixiren im Alaunbad an, oder noch besser ein gemischtes Fixir- und Alaunbad (s. o.) so wird die Gelatineschichte so gegerbt, dass die möglichste Sicherheit gegen das Verziehen der Schichte gegeben ist.

Verwendbarkeit der mit Farbstoffen sensibilisirten Bromsilbergelatineplatten zu verschiedenen optischen oder astronomischen Zwecken.

Die Platten, welche für Grün, Gelb oder Roth empfindlich gemacht sind eignen sich naturgemäss zur Photographie aller jener Lichtquellen, welche reich an diesen Strahlen (d. h. „optisch hell") sind. So eignen sich Erythrosinplatten besonders zur Photographie bei Petroleum- oder Gaslicht[1]; zur Photographie vergilbter Documente und Papyrus[2]; zur mikroskopischen Photographie gelb gefärbter mikroskopischer Präparate; zur Aufnahme von Wolken am blauen Himmel nach Unterdrückung des Blau

[1] Dr. Mallmann und Scolik stellten sogar Porträt-Photographien in sehr kurzer Belichtungszeit auf Erythrosinplatten her. Ähnlich wirken Azalinplatten.

[2] Wurde von mir vor einem Jahre nachgewiesen. Die k. k. Staats-Druckerei in Wien wendet das „orthochromatische" Verfahren zu diesem Zwecke in ausgedehntem Grade an.

mit gelben Gläsern. Da die vielen Sterne ein röthliches Licht haben und ihr Spectrum im Grün und Gelb sehr intensiv ist, so war vorauszusehen, dass Erythrosinplatten zur Astrophotographie solcher Objecte sehr geeignet sein müssen, was Herr Dr. Lohse am astro-physikalischen Observatorium in Potsdam (s. Astronom. Nachrichten 1886), Herr Director Gothardt am astrophysikalischen Observatorium in Herény durch sorgfältige Versuche überzeugend nachwiesen. Dasselbe ist bei Mondphotographien zu erwarten.

Schlecht achromatisirte Fernrohre können voraussichtlich zur Photographie brauchbar werden, wenn man mit rothen Gläsern alle anderen Strahlen ausschliesst und nun mit Cyanin-, Azalin- oder anderen rothempfindlichen Platten die photographischen Aufnahme macht.

Directe Sonnenphotographien fallen auf Platten, die mit Bleu-Copier oder Coerulein gefärbt sind, immer schärfer aus und es sind Überbelichtungen weniger zu fürchten.

Die Eignung sensibilisirter „orthochromatischer" Platten zur Reproduction von Gemälden ist bekannt.

Erklärung der Lichtdrucktafeln (Tafel I und II) nach Spectrumphotographien auf verschiedenartig gestellten Bromsilbergelatineplatten.

Zur anschaulichen Beurtheilung der Leistungsfähigkeit von Bromsilberplatten, welche nach den angegebenen Methoden für verschiedene Spectralfarben sensibilisirt wurden, wurde eine Anzahl meiner Spectrumphotographien im Lichtdruck vervielfältigt. Sie sind in der Tafel I und II beigegeben. Sollten vielleicht bei der Wiederholung der von mir angegebenen Methoden unter Ausseracht lassung der nöthigen Vorsichtsmassregeln andere Forscher nicht allsogleich die in der Abhandlung beschriebenen Resultate in gleich günstigem Grade erzielen, so wird eine Betrachtung meiner Photographien[1] deutlicher als es mit viel Worten möglich ist, das von mir erreichte Resultat klar vor Augen legen. Diese Photographien machen keinen Anspruch auf vollendete Wiedergabe aller vorhandenen Linien; sie sind nichts Anderes als Belege, in welchen Spectralbezirken durch die Sensi-

[1] Dieselben sind selbstverständlich frei von jeder Retouche. Nicht einmal Staubflecken sind abgedeckt worden, was ganz ohne Nachtheil für die Genauigkeit hätte vorgenommen werden können.

bilisatoren die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers gesteigert wurde.

Diese Belege zeigen eine kleine Auswahl aus meinen Untersuchungsreihen. Ich zweifle nicht, dass andere Experimentatoren mit einzelnen Farbstoffen noch bessere Erfolge betreffs Steigerung der Farbenempfindlichkeit erzielen werden, wenn sie mit dem einen oder dem anderen Farbstoff sich eingehend befassen und die unter den jeweiligen Umständen günstigsten Versuchsbedingungen ermitteln.

Zu meinen Versuchen diente der Steinheil'sche grosse Spectrograph mit drei Prismen, den ich im Jahre 1884 beschrieben habe.

Fig. 1 Tafel I zeigt die Photographie des Sonnenspectrums auf gewöhnlicher Bromsilbergelatine. Belichtungszeit ungefähr $^1/_4$ Secunde. Bei längerer Belichtung würde sich die Wirkung so weit ins Ultraviolett erstrecken, wie bei irgend einer anderen hier abgebildeten Photographie, aber die Deutlichkeit der Fraunhofer'schen Linien im Blau wäre verschwunden.

Fig. 2 Tafel I zeigt das Sonnenspectrum auf Erythrosinplatten. Belichtungszeit $^1/_3$—$^1/_2$ Secunde. Das ultraviolette bis blaue Spectrumbild ist ungefähr dasselbe, wie beim vorigen, aber es tritt das Sensibilisirungsmaximum zwischen *E* bis *D* auf. Die Linie *D* ist auf den meisten derartigen Aufnahmen noch deutlich sichtbar.[1]

Fig. 3 Tafel I zeigt den Effect eines gelben Glases vor dem Spalt des Spectralapparates bei Erythrosinplatten. Belichtungszeit 1 Secunde. Das Ultraviolett und Violett kommt bei dieser kurzen Belichtung fast nicht zur Wirkung, das Blau schwach; dagegen tritt das Grün und Gelb vor *E* bis *D* sehr kräftig hervor. Solche Platten sind zur „orthochromatischen" Photographie geeignet, die Wirkung im Gelb und Grün über jene im Blau und Violett überwiegt.

Fig. 4 Tafel I ist auf einer mit Benzopurpurin 4 *B* gefärbter Bromsilberplatte (mit gelber Glasscheibe) aufgenommen. Das Band der Sensibilisirung ist breiter aber weniger intensiv als bei Erythrosinplatten. Die Wirkung des Spectrums ist von Orange bis violett ziemlich gleichmässig (ähnlich wirkt der Farbstoff Congo).

[1] Brom-Eosin oder andere Eosinsorten, wirken nicht so günstig auf quantitative Farbenempfindlichkeit.

Fig. 5 Tafel I zeigt die Wirkung der Sensitogrünplatten. Ich wendete sie mit gelbem Glas an. Man muss meistens länger als bei Cyaninplatten belichten, da die relative Orangeempfindlichkeit geringer ist. Trotz des gelben Glases ist bei diesem Bilde die Wirkung im Orange nicht stärker als im Blau. Die Fraunhofer'schen Linien treten scharf und deutlich hervor.

Fig. 6 Tafel I zeigt das Spectrumbild auf Cyaninplatten unter Einschaltung von gelbem Glas. Belichtungszeit 4 bis 8 Secunden. Da die relative Orangeempfindlichkeit bei Cyaninplatten (gegenüber der Blauempfindlichkeit) nicht so gross ist, wie bei Erythrosinplatten, so musste länger belichtet werden als bei diesen. Dadurch gelangte aber neben Orange mehr von den blauen Strahlen zur Wirkung, so dass man die photographische Wirkung bis über *M* verfolgen kann.

Fig. 7 Tafel I ist die Photographie des Sonnenspectrums auf einer Cyaninplatte. Belichtungszeit 2 (bis 10) Secunden. Durch diese längere Belichtung gelang das Ultraviolett zur Wirkung.[1] Im Grün tritt ein Minimum der Wirkung ein; bei *D* bis *C* (und bis *B*) ein Maximum.

Fig. 8 Tafel II. Bromsilberplatte gefärbt mit Grün aus Toluylaldehyd. Belichtungszeit 2 Minuten hinter gelbem Glase. Dient zugleich als typisches Beispiel der sensibilisirenden Wirkung für Methylgrün, Brillantgrün etc.

Fig. 9 Tafel II. Bromsilberplatte gefärbt mit Bleu-Coupier.[2] Belichtung 1 bis 5 Minuten. Diese Photographien zeigen sehr deutlich den Unterschied der Wirkung von gelbem Glas (Fig. 9) und Chrysoidinwannen (Fig. 12). Im ersteren Falle ist das Ultraviolett geschwächt; obschon bei der enorm langen Belichtung dieser Bezirk auch noch etwas zur Wirkung gelangt. Bei Benützung des Chrysoidinschirmes wirkt das Ultraviolett und Violett fast ungeschwächt, dagegen ist das Blau und Grün unterdrückt. Die Linien im Grün bis Roth treten deutlicher hervor. Überhaupt ist die Schärfe der Linien am Negativ gross. (Man erkennt dies besonders an Fig. 9. An den Original-Negativen sind alle Spectren viel schärfer gezeichnet als in der Papiercopie!)

[1] In demselben Grade wäre auch auf gewöhnlichen Platten oder Erythrosinplatten das Ultraviolett bei längerer Belichtung zur Wirkung gelangt.

[2] S. Ber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. Juni-Heft. 1886.

Fig. 10 Tafel II. Sonnenspectrum auf einer Coeruleinplatte hinter rothem Glase. Belichtung 1 bis 5 Minuten. Es fehlt Ultraviolett, Violett; etwas Blau kommt zur Wirkung; Grün und Gelb fehlen. Von *D* bis über *A* erscheint das Spectrum sehr intensiv und mit scharfen Linien (*A*, *a*, *B*, *C*).

Fig. 11 Tafel II ist das zum Vergleiche beigegebene Spectrumbild auf gewöhnlicher Bromsilbergelatine (ohne Farbstoffzusatz) hinter Chrysoidinschirmen. Die Wirkung ist trotz längerer Belichtung im weniger brechbaren Theile weit zurückgeblieben im Vergleiche mit Coeruleinplatten; aber trotzdem kann man die Wirkung weit bis ins Orange verfolgen, was nicht so deutlich möglich ist, wenn man ohne Schirme arbeitet.

Fig. 12 Tafel II zeigt eine Coeruleinplatte aber hinter einem Chrysoidinschirme. Ausser dem unterdrückten blauen Bezirk finden wir das ganze Spectrum photographirt von Ultraviolett bis über *A*. Belichtungszeit 90 Secunden. Diese Platte gibt alle Spectralbezirke gut wieder. Bei der Herstellung der Lichtdrucke, wurde die Linie *A*, *a*, *B*, *C* besonders berücksichtigt und es wurde die Copie nicht so lange belichtet, dass die Linien in den anderen Bezirken genügend copirt waren, wesshalb die betreffenden Stellen weiss erscheinen. Am Originalnegativ ist das ganze Linienspectrum sichtbar.

Fig. 14 und 15 Tafel II zeigt die Anwendbarkeit von Erythrosinplatten zur Photographie von lichtschwachen Spectren. Die obere Hälfte (Fig. 14) ist das sog. Swan'sche Spectrum. (Blauer Theil der Bunsen'schen Flamme.) Belichtungszeit 12 bis 36 Stunden. Darunter findet sich zum Vergleich die Spectrumphotographie von brennendem Magnesium. Die Wirkung erstreckt von *D* bis Ultraviolett. Das Sensibilisirungs-Maximum tritt unverkennbar hervor. Im Swan'schen Spectrum kommen demzufolge Liniengruppen im Grün bis Gelb in der Photographie zum Vorschein, welche man auf gewöhnlichen Platten nicht mehr photographiren könnte.

Dadurch ist wohl die Eignung der hier beschriebenen photographisch-spectroskopischen Methoden zur Genüge nachgewiesen.

Zur Kenntniss der Kohlenhydrate.

I. Abhandlung.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann, technische Hochschule in Brünn.)

Von **M. Hönig** und **St. Schubert.**

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1886.)

In einer früheren Abhandlung[1] beschrieben wir die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf einige Kohlenhydrate, namentlich auf Cellulose und Stärke, und waren damals in der Lage, eine Reihe charakteristischer Verbindungen anführen zu können, die als Ätherschwefelsäuren der betreffenden Kohlenhydrate, respective als Salze dieser Säuren zum Ausdrucke gelangten. Das Studium dieser Verbindungen sollte einerseits womöglich einen näheren Einblick in die Moleculargrösse der beiden Kohlenhydrate gewähren, anderseits aber die Klarlegung jener Verhältnisse bezwecken, unter welchen Cellulose und Stärke durch concentrirte Säuren Veränderungen erleiden.

Bezüglich des ersten Punktes konnten nur bedingte und relative Zahlengrössen aufgestellt werden, um so befriedigender jedoch waren die Resultate bezüglich des zweiten Theiles der uns gestellten Aufgabe.

Bei der Bildung der Cellulose-, beziehungsweise Stärkeschwefelsäuren und deren Salze macht sich nämlich das Princip geltend, dass — unabhängig von der procentischen Zusammensetzung — die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen mit den Eigenschaften der verschiedenen Modificationen der Cellulose oder Stärke correspondiren.

Die ansehnliche Zahl von Verbindungen, die wir in bestimmter Folge von der Stärke erhalten konnten, entsprach der langen

[1] Monatsh. f. Chemie 1885, 708.

Reihe der in einander übergehenden Umwandlungsproducte, sowie sie beim Verzuckerungsprocess mit Hilfe verdünnter Säuren oder der Diastase entstehen, vom löslichen Amylum angefangen, bis zum untersten Dextrin herab.

Bei der Cellulose, von deren Umwandlungsproducten man bisher kaum ein Dextrin und dessen Bereitungsweise kannte, versprachen die gleich anfangs erzielten Resultate analog sich gestaltende Thatsachen, so zwar, dass die hier noch halb unaufgeklärten und blos geahnten Verhältnisse eingehender studiren zu können, noch weit naheliegender war, als bei der Stärke.

Ein derartiges Studium war jedoch nur dann möglich, wenn es gelang, die den Schwefelsäureverbindungen der Cellulose und Stärke zu Grunde liegenden Modificationen oder Dextrine in reinem Zustande zu isoliren. In welcher Weise diese Aufgabe gelöst wurde, konnten wir bereits in der früher citirten Schrift mittheilen.

Die freien Ätherschwefelsäuren, denen die allgemeine Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$ zukommt, erleiden nämlich in ihren alkoholischen Lösungen eine allmälige Zersetzung, indem der grösste Theil ihrer Säure an den Alkohol übergeht, sich mit diesem zu Äthylschwefelsäure verbindend, während schwefelsäurearme, in Alkohol schwer lösliche Verbindungen zur Ausscheidung gelangen, die den Rest ihres Säuregehaltes erst bei höheren Temperaturen verlieren und in Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ übergehen, die als Cellulose-, respective Stärkedextrine angesehen werden müssen.

Damit war im Allgemeinen der Weg vorgezeichnet, den wir einzuschlagen hatten, um die den verschiedenen Schwefelsäureverbindungen zu Grunde liegenden Cellulose- und Stärkedextrine in reinem Zustande zu isoliren und ihre wichtigsten Eigenschaften festzustellen.

In der mehrfach citirten Abhandlung waren wir gleichzeitig in der Lage mitzutheilen, dass auch andere Kohlenhydrate, wie z. B. Glucose und ähnliche Zuckerarten, beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure ebenfalls Äthersäuren der Grundsubstanz $C_6H_{10}O_5$ liefern, und dass man in der gleichen Weise aus diesen Säureverbindungen dextrinartige Körper zu erhalten vermag.

Im Nachstehenden berichten wir nun über die Dextrine, welche unter den verschiedensten Bedingungen aus der Cellulose, der Stärke und dem Traubenzucker entstehen können und behalten uns vor, über die aus der Lävulose, Gallactose, dem Inulin, Rohr- und Milchzucker resultirenden Dextrine demnächst Mittheilung zu machen.

Dass wir es in allen vorliegenden Fällen mit wirklichen Dextrinen, d. h. Körpern von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ zu thun haben, beweisen folgende Elementaranalysen, die mit, bei verschiedenen Darstellungen aus den drei früher erwähnten Kohlenhydraten erhaltenen Producten ausgeführt wurden.

Die zur Verbrennung gelangten Körper wurden nach sorgfältigem Entsäuren durch Kochen in absolutem Alkohol und wiederholtes Umfällen ihrer wässerigen Lösungen mit Alkohol oder Ätheralkohol gereinigt. Sie erwiesen sich in allen Fällen als völlig rein und insbesondere als aschenfrei.

Sämmtliche Substanzen wurden vor der Verbrennung im Vacuum bei 100° C. getrocknet.

Cellulosedextrin 1 mit $[\alpha]j = +47 \cdot 67°$; 0·2246 Grm. Substanz = 0·3652 Grm. CO_2 und 0·1251 Grm. H_2O.

Cellulosedextrin 2 mit $[\alpha]j = +53 \cdot 66°$; 0·2375 Grm. Substanz = 0·3859 Grm. CO_2 und 0·1327 Grm. H_2O.

Cellulosedextrin 3 mit $[\alpha]j = +118 \cdot 04°$; 0·2169 Grm. Substanz = 0·3500 Grm. CO_2 und 0·1226 Grm. H_2O.

Stärkedextrin 1 mit $[\alpha]j = +178 \cdot 87°$; 0·2018 Grm. Substanz = 0·3286 Grm. CO_2 und 0·1131 Grm. H_2O.

Stärkedextrin 2 mit $[\alpha]j = +136 \cdot 24°$; 0·2431 Grm. Substanz = 0·3919 Grm. CO_2 und 0·1389 Grm. H_2O.

Glucosedextrin 1 mit $[\alpha]j = +90 \cdot 86°$; 0·2173 Grm. Substanz = 0·3528 Grm. CO_2 und 0·1222 Grm. H_2O.

Glucosedextrin 2 mit $[\alpha]j = +107 \cdot 21°$; 0·1840 Grm. Substanz = 0·2997 Grm. CO_2 und 0·1048 Grm. H_2O.

Glucosedextrin 3 mit $[\alpha]j = +132 \cdot 83°$; 0·1975 Grm. Substanz = 0·3200 Grm. CO_2 und 0·1116 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden								
	Cellulosedextr.			Stärkedextr.		Glucosedextr.			Berechnet
	1	2	3	1	2	1	2	3	
C	44·35	44·31	44·01	44·41	43·97	44·28	44·24	44·19	44·44
H	6·19	6·21	6·28	6·23	6·35	6·25	6·30	6·27	6·17.

Cellulose.

Um die Veränderungen, welche die Cellulose bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure erleidet, genau studiren zu können, wurden sämmtliche Versuche unter Einhaltung derselben Bedingungen angestellt und nur die Entstehungstemperatur, welche auf die Beschaffenheit der gebildeten Dextrine den meisten Einfluss ausübt, variirt.

Das Verfahren, welches hiebei beobachtet wurde, war in allen Fällen folgendes:

Eine gewogene Menge Cellulose (in Form chemisch gereinigter Baumwolle) wurde in concentrirte Schwefelsäure partienweise eingetragen und gleichmässig verrieben. Auf je 1 Grm. des Kohlenhydrats kamen 2 CC. der Säure. Die Dauer der Einwirkung betrug durchwegs eine halbe Stunde. Die Temperatur, welche während des Processes eingehalten und stets genau abgelesen wurde, blieb um so constanter, je vorsichtiger beim Eintragen der Baumwolle verfahren wurde. Niedrige Temperaturgrade wurden durch Kühlung der Reibschale in Eis oder kaltem Wasser, höhere Temperaturen durch beschleunigtes Eintragen und Verarbeiten der Baumwolle erzielt.

Die verriebene Masse wurde stets in die 8—10fache Menge absoluten Alkohols gegossen und hierin vollständig zur Lösung gebracht. Da bei dieser Operation eine oft bedeutende Temperaturerhöhung unvermeidlich ist, so empfiehlt es sich, den Alkohol sowohl vor als auch während des Lösungsprocesses zu kühlen und die verriebene Masse unter fleissigem Umrühren in kleinen Antheilen einzutragen.

Die klaren, in der Regel gelb bis braun gefärbten alkoholischen Lösungen wurden durch ein Faltenfilter gegossen und in einem bedeckten Gefässe 12—24 Stunden stehen gelassen. Die

inzwischen zur Ausscheidung gelangten Äthersäuren (niedrigen Grades) wurden auf ein Papierfilter gebracht, durch anhaltendes Waschen mit absolutem Alkohol an der Wasserluftpumpe von der Mutterlauge befreit, hierauf in einer entsprechenden Menge absoluten Alkohols suspendirt und am Rückflusskühler behufs vollständiger Entsäuerung 1—2 Stunden lang erhitzt. In der Regel empfahl es sich, die so erhaltenen Dextrine nach dem Abfiltriren dieser Operation noch einmal zu unterwerfen, um die letzten Reste der Schwefelsäure zu entfernen.

Die bei höherer Temperatur erhaltenen Producte wurden ihrer hygroskopischen Natur wegen über Schwefelsäure getrocknet und aufbewahrt.

Bei der nun folgenden Anführung der diesbezüglichen Versuche ist stets die Entstehungstemperatur, d. h. die während des Verreibens beobachtete Temperatur, ferner das Rotations- und Kupferreductionsvermögen der entstandenen Dextrine sammt den entsprechenden Daten angegeben.

Die Kupferreduction wurde nach der gewichtsanalytischen Methode von Märcker[1] durchgeführt.

Versuch I. Entstehungstemp. +3° C. (bei Eiskühlung). Die verriebene zähflüssige Masse löst sich leicht und vollständig in Alkohol zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Ausscheidung der Äthersäure beginnt bereits nach Ablauf einer halben Stunde in Form eines gelatinösen Niederschlages. Das entsäuerte Product repräsentirt ein weisses Pulver, welches leicht zerreiblich ist und unter dem Pistill wie Kork knirscht. Mit conc. Schwefelsäure und Jod in der bekannten Weise behandelt, liefert das Product die charakteristische Blaufärbung, wesshalb es als noch unveränderte und blos desaggregirte Cellulose aufzufassen ist. Als solche ist es auch vollständig unlöslich in Wasser, wohl aber in sehr schwacher Kali- oder Natronlösung, aus welcher es jedoch durch Säuren nicht wieder gefällt wird. Die Polarisation konnte demnach nur in alkalischer Lösung von bekanntem Gehalte vorgenommen werden.

$$L = 100, \qquad c = 1 \cdot 2403, \qquad a = +0 \cdot 23 \ldots ^{2}$$

$$[\alpha]j = +6 \cdot 40°.$$

Die alkalische Lösung reducirt stark Fehling'sche Flüssigkeit.

---

[1] Landw. Vers. St., 25. Bd., p. 115.

[2] c = Grm. trockene Substanz in 100 CC. Wasser.

a = abgelesene Scalentheile für $[\alpha]j = \frac{10^4 . \alpha}{L . c}$, wobei

$\alpha = a . 0 \cdot 3455$ ist.

Versuch II. Entstehungstemp. 10—13° C. (bei Eiskühlung erzielt).

1. Fraction: Weisses, trockenes Pulver, nur in alkalihältigem Wasser löslich. Dasselbe wurde behufs Polarisation durch Waschen mit Wasser von den anhaftenden löslichen Dextrinen befreit.

$$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}3107, \qquad a = +0{\cdot}435$$
$$[\alpha]j = +11{\cdot}46°.$$

2. Fraction: Weisse, amorphe Substanz, die in Wasser zu einer hyalinen Masse aufquillt, sich endlich aber zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit auflöst.

$$L = 100, \qquad c = 0{\cdot}8939. \qquad a = +0{\cdot}995$$
$$[\alpha]j = +38{\cdot}45°.$$

3. Fraction: Die Substanz löst sich nur schwer zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit.

$$L = 100, \qquad c = 0{\cdot}8883, \qquad a = +1{\cdot}02$$
$$[\alpha]j = +39{\cdot}67°$$
$$S = 0{\cdot}5836, \qquad R = 0{\cdot}0876$$
$$R_1 = 0{\cdot}1502\ldots{}^1$$

Versuch III. Entstehungstemp. 16° (bei Eiswasserkühlung).

1. Fraction: Weisses Pulver, nur in alkalihältigem Wasser löslich.

$$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}3107, \qquad a = +0{\cdot}7675$$
$$[\alpha]j = +20{\cdot}23°.$$

2. Fraction: Weisses, in Wasser lösliches Pulver.

$$L = 100, \qquad c = 3{\cdot}11575, \qquad a = +4{\cdot}84$$
$$[\alpha]j = +53{\cdot}66°$$
$$S = 0{\cdot}62315, \qquad R = 0{\cdot}0717$$
$$R_1 = 0{\cdot}1151.$$

3. Fraction: Ebenso:

$$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}1684, \qquad a = +1{\cdot}8$$
$$[\alpha]j = +53{\cdot}22°$$
$$S = 0{\cdot}7458, \qquad R = 0{\cdot}0886$$
$$R_1 = 0{\cdot}1188.$$

Versuch IV. Entstehungstemp. 25° C. (bei gelinder Kühlung in Wasser).

---

[1] S = Grm. wasserfreier Substanz, die zur Reduction gelangte.
R = Grm. Kupferoxyd, die bei der Reduction geliefert wurden.
R_1 = Grm. Kupferoxyd auf 1 Grm. wasserfreier Substanz bezogen.

1. Fraction: Weisses, amorphes, in Wasser lösliches Pulver.

$$L = 100, \qquad c = 10 \cdot 4713, \qquad a = +14 \cdot 45$$
$$[\alpha]j = +47 \cdot 67°$$
$$S = 0 \cdot 62315, \qquad R = 0 \cdot 0838$$
$$R_1 = 0 \cdot 1344,$$

Versuch V. Entstehungstemp. 29—30° C. (bei sehr gelinder Kühlung in Wasser).

1. Fraction: Schneeweisse, amorphe Substanz, die sich in Wasser zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit löst.

$$L = 100, \qquad c = 1 \cdot 8401, \qquad a = +2 \cdot 565$$
$$[\alpha]j = +48 \cdot 16°$$
$$S = 0 \cdot 3524. \qquad R = 0 \cdot 0430$$
$$R_1 = 0 \cdot 1221.$$

2. Fraction: In Wasser leicht löslich.

$$L = 100, \qquad c = 2 \cdot 9179, \qquad a = +4 \cdot 78$$
$$[\alpha]j = +56 \cdot 59°$$
$$S = 0 \cdot 4286, \qquad R = 0 \cdot 0486$$
$$R_1 = 0 \cdot 1134.$$

3. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \qquad c = 2 \cdot 6914, \qquad a = +4 \cdot 985$$
$$[\alpha]j = +63 \cdot 99°$$
$$S = 0 \cdot 3360, \qquad R = 0 \cdot 0344$$
$$R_1 = 0 \cdot 1025.$$

4. Fraction: In Wasser löslich, weiss.

$$L = 100, \qquad c = 1 \cdot 0593, \qquad a = +1 \cdot 965$$
$$[\alpha]j = +64 \cdot 07°$$
$$S = 0 \cdot 4152, \qquad R = 0 \cdot 0424$$
$$R_1 = 0 \cdot 1020.$$

Versuch VI. Entstehungstemp. 30—32° C. Schneeweisses, in Wasser leicht lösliches Pulver.

$$L = 100, \qquad c = 1 \cdot 3343, \qquad a = +3 \cdot 46$$
$$[\alpha]j = +89 \cdot 30°.$$

Versuch VII. Entstehungstemp. 32—34° C.

1. Fraction: Weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver.

$$L = 100, \qquad c = 2 \cdot 1759, \qquad a = +7 \cdot 03$$
$$[\alpha]j = +111 \cdot 62°.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \qquad c = 1 \cdot 4385, \qquad a = +4 \cdot 60$$
$$[\alpha]j = +110 \cdot 48°.$$

Versuch VIII. Entstehungstemp. 36—38° C.

1. Fraction: Gelblich gefärbtes, leicht lösliches Pulver.

$$L = 100, \qquad c = 1 \cdot 0153, \qquad a = +3 \cdot 435$$
$$[\alpha[j = +116 \cdot 89°.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100. \qquad c = 1 \cdot 6185, \qquad a = +5 \cdot 53$$
$$[\alpha]j = +118 \cdot 04°.$$

Versuch IX. Entstehungstemp. 38° C. Gelb gefärbtes, leicht lösliches Pulver.

$$L = 100, \qquad c = 1 \cdot 2666, \qquad a = +4 \cdot 46$$
$$[\alpha]j = +121 \cdot 65°$$
$$S = 0 \cdot 5700, \qquad R = 0 \cdot 0425$$
$$R_1 = 0 \cdot 0745.$$

Versuch X. Entstehungstemp. 38—40° C.

Gesammtfraction: Gelb, leicht löslich; wurde behufs Bestimmung des Rotations- und Reductionsvermögens aus concentrirter, wässeriger Lösung mittelst Alkohol umgefällt.

$$L = 100, \qquad c = 1 \cdot 7704, \qquad a = +6 \cdot 545$$
$$[\alpha]j = +127 \cdot 72°$$
$$S = 0 \cdot 8852, \qquad R = 0 \cdot 0414$$
$$R_1 = 0 \cdot 04676.$$

Der leichteren Übersicht wegen stellen wir die Versuchsergebnisse nachstehend in einer Tabelle, und zwar nach steigendem Rotationsvermögen der einzelnen Dextrine, zusammen.

Wie aus diesen Daten zu ersehen ist, finden die von uns u. a. O.[1] aufgestellten Behauptungen ihre volle Bestätigung: „Die Veränderungen, welchen die Cellulose durch die Schwefelsäure bei steigenden Temperaturen unterworfen ist, lassen sich dahin erklären, dass die gebildeten Äthersäuren verschiedenen Modificationen der Cellulose entsprechen, wie wir sie analog bei der Stärke in Form der löslichen Stärke und der verschiedenen Dextrine kennen."

[1] Monatsh. f. Chem. 1885, 716.

Nr.	Entstehungstemperatur	Löslichkeitsvermögen in Wasser	Rotation $[\alpha]j$	Kupferreduction R_1	Jodreaction
1	+3° C.	Unlöslich	+ 6·4 °	—	blau
2	+10—13	„	+ 11·46	—	blau
3	16	„	+ 20·23	—	blau
4	13	schwer löslich	+ 38·45	—	blauviolett
5	13	„	+ 39·67	0·1502	blauviolett
6	25	„	+ 47·67	0·1344	blauviolett
7	29—30	„	+ 48·16	0·1221	violett bis roth
8	16	leicht löslich	+ 53·22	0·1188	—
9	16	„	+ 53·66	0·1151	—
10	29—30	„	+ 56·59	0·1134	—
11	„	„	+ 63·99	0·1025	—
12	„	„	+ 64·07	0·1020	—
13	30—32	„	+ 89·30	—	—
14	32—34	„	+110·48	—	—
15	„	„	+111·62	—	—
16	36—38	„	+116·89	—	—
17	„	„	+118·04	—	—
18	38	„	+121·65	0·0745	—
19	38—40	„	+127·72	0·0467	—

Sämmtliche hier angeführten Cellulosederivate entsprechen also analogen Äthersäuren, die bei der Einwirkung der Schwefelsäure zunächst zur Bildung gelangen und demnach den Ausgangspunkt für jene bilden.

Die Derivate selbst, die uns hier allein interessiren, stellen eine Reihe wohlcharakterisirter Körper dar, deren Eigenschaften von der Entstehungstemperatur abhängig sind.

Die am niedrigsten rotirenden Producte (Nr. 1, 2, 3 der Tabelle) stehen der unveränderten Cellulose am nächsten und dürften, wenn auch äusserlich völlig verschieden, mit dem sogenannten Amyloïd identisch sein. Ihr geringes Rotationsvermögen spricht dafür, **dass der unveränderten Cellulose,** sofern man dieselbe als solche in Lösung zu bringen vermöchte, **kein Drehungsvermögen zuzuschreiben ist.**

Von besonderem Interesse sind die unter Nr. 4—7 angeführten Producte, die an der Grenze der Löslichkeit stehen und gewissermassen den Übergang zwischen den unlöslichen Producten und den leicht löslichen wirklichen Cellulosedextrinen vermitteln.

Diese Übergangsglieder verhalten sich analog der löslichen Stärke und können demnach als „lösliche Cellulose" aufgefasst werden.

Die übrigen in der Tabelle angeführten Producte repräsentiren wirkliche Dextrine, deren Rotationsvermögen mit der Entstehungstemperatur steigt und sich im Allgemeinen zwischen 50—130° bewegt.

Es ist uns nicht gelungen, ein über 130° rotirendes Dextrin zu erzeugen, obgleich, wie später gezeigt werden soll, viele Anzeichen darauf schliessen lassen, dass das Drehungsvermögen dieser Dextrinreihe erst bei ungefähr 140° seinen Höhepunkt erreicht.

Ein nicht unwesentliches Kriterium für die Cellulosenatur der zuerst angeführten Derivate und deren stufenweisen Übergang in die höher rotirenden Dextrine ist die Jodreaction, die — wenn mit der nöthigen Vorsicht ausgeführt — dieselben Farbentöne von Blau in Violett und Roth aufzuweisen vermag, wie wir sie bei den von der Stärke derivirenden höheren Dextrinen kennen. So zeigen die bei Eiskühlung erhaltenen, in Wasser unlöslichen Celluloseproducte noch die reine Blaufärbung, wie sie der unveränderten Cellulose und der löslichen Stärke eigen ist, während die als „lösliche Cellulose" bezeichneten Producte sich violett bis roth färben, entsprechend den ähnlichen Reactionen der Erythrodextrine. Die höher rotirenden, wirklichen Dextrine geben keine Jodreaction mehr.

Die in Wasser löslichen Cellulosederivate besitzen weiterhin in verschiedenem Grade die Fähigkeit, alkalische Kupferlösungen zu reduciren. Dieses Verhalten ist jedoch nicht auf etwa vorhandene, geringe Zuckermengen zurückzuführen, sondern ist sowohl den Producten der löslichen Cellulose, als auch den wirklichen Dextrinen als solchen eigenthümlich. Dass jedoch die von uns dargestellten Celluloseproducte frei von Zucker sind, beweist

nicht nur die Art und Weise ihrer Entstehung, sondern auch das Verhalten der Glucose gegen concentrirte Schwefelsäure; denn bei der gegenseitigen Einwirkung von concentrirter Säure und Cellulose ist ein Hydratationsprocess, demnach eine Zuckerbildung an und für sich nicht denkbar und erscheint erst völlig ausgeschlossen durch die Thatsache, dass Glucose und ähnliche Zuckerarten durch concentrirte Schwefelsäure Wasserverluste erleiden und selbst in dextrinartige Körper übergehen. Wir vermochten denn auch selbst in den concentrirtesten Lösungen unserer Dextrine mit Barfoed'schem Reagens keinen Traubenzucker nachzuweisen.

Die Zahlen in der fünften Columne unserer Tabelle weisen im Allgemeinen die grössten Reductionswerthe bei den schwerlöslichen Celluloseproducten und den höheren Dextrinen auf und sinken bei den Enddextrinen auf den dritten Theil des ursprünglichen Werthes herab.

Von keineswegs geringem Interesse scheinen uns auch die bereits mehrfach erwähnten, regelmässigen Ausscheidungen der hiehergehörigen Äthersäuren aus ihren alkoholischen Lösungen zu sein, indem die bei den verschiedenen Entstehungstemperaturen zum Vorschein gelangten Formen derselben fast allein schon geeignet waren, ein Urtheil über die näheren Eigenschaften der zu erwartenden Dextrine zu verschaffen.

So kamen die bei sehr niedrigen Temperaturen erhaltenen Äthersäuren meist sehr bald und nur in Form gelatinöser Niederschläge zur Ausscheidung, während bei den der „löslichen Cellulose" entsprechenden, sowie allen folgenden Säureverbindungen unter dem Mikroskop die regelmässige Kugelform[1] nachgewiesen werden konnte, die bezüglich ihrer Grösse im Allgemeinen mit der Entstehungstemperatur variirt. Die grössten Formen, Kügelchen von 0·02—0·028 Mm. Durchmesser, wurden bei den Äthersäuren der löslichen Cellulose und der zunächst liegenden Dextrine beobachtet, die relativ kleinsten Formen hingegen bei den höher rotirenden Producten. (Fig. 1 und Fig. 6.)

Die Grösse der ausgeschiedenen Formen gestattet es ferner, in den meisten Fällen einen Schluss auf die Einheitlichkeit der Äthersäuren und folglich auch der Dextrine selbst zu ziehen. Die

[1] Nicht Scheibchen, wie a. a. O. von uns irrthümlich behauptet wurde.

bei niedrigen und mittleren Temperaturen erhaltenen Äthersäuren weisen stets Formen von verschiedener Grösse auf und sind demnach als Gemische verschiedener Cellulosemodificationen aufzufassen, wovon wir uns durch fractionirte Krystallisation oder Fällung mittelst Äther wiederholt überzeugen konnten. (Siehe Versuch II, III, IV.)

Vollkommen einheitliche Producte konnten nur bei höheren Temperaturen erzielt werden (Versuch VII, VIII), und hier wiesen auch die ausgeschiedenen Äthersäuren fast durchwegs gleiche Formen und Grössenverhältnisse auf.

Diese eigenthümlichen Ausscheidungen wurden jedoch nicht bei den Äthersäuren allein, sondern auch bei den entsprechenden Dextrinen beobachtet, sofern diese aus mehr oder weniger verdünnten alkoholischen Lösungen erhalten werden konnten. (Fig. 2.)

Diese mitunter sehr regelmässigen Gebilde erinnern an ähnliche Vorkommnisse, wie sie im Zellsaft verschiedener Pflanzen bereits mehrfach beobachtet wurden. Von sämmtlichen Dextrinen sind nur die niedrigen, respective die höher rotirenden, in starkem Alkohol etwas löslich.

Die verschiedenen Cellulosedextrine sind ferner durch ihr Verhalten gegen Diastase wesentlich von einander unterschieden und erinnern auch nach dieser Richtung an die Stärkedextrine, wie sie bisher bei den Verzuckerungsprocessen erhalten werden konnten.

Die Ermittlung der Einwirkung von Diastaselösungen auf die aus Cellulose entstehenden Dextrine wurde im Allgemeinen in folgender Weise durchgeführt:

Eine genau gewogene Menge des Dextrins, dessen Kupferreductionsvermögen vorher ermittelt ward, wurde auf ein bestimmtes Volumen gelöst und die Lösung mit 20 CC. eines nach der Angabe von Brown und Heron[1] frisch bereiteten Malzauszuges versetzt. Ein aliquoter Theil dieses Gemisches wurde nun durch 4—5 Stunden bei einer Temperatur von 60° C. im Wasserbade digerirt, und gleichzeitig auch eine genau abgemessene Menge des Malzextractes derselben Procedur unterworfen. Beide Kölbchen, in welchen der Versuch zur Ausführung kam, wurden während

[1] Annal. d. Ch. u. Ph. 199, 173.

desselben mit einer Rückflusskühlvorrichtung versehen, um die Concentration der Lösungen unverändert zu erhalten. Nach beendigter Operation wurde durch rasches Erhitzen bis zur Siedetemperatur die Einwirkung der Diastase unterbrochen, und hierauf sowohl in einem aliquoten Theile des Gemisches, als auch der Malzlösung das Kupferreductionsvermögen (nach Märcker's Methode) bestimmt. Durch eine einfache Rechnung war man dann in den Stand gesetzt, aus den erhaltenen Zahlen festzustellen, ob das Reductionsvermögen des ursprünglich angewendeten Dextrins sich verändert hatte, und damit auch gleichzeitig zu ermitteln, ob durch die Einwirkung der Diastase eine Veränderung des Dextrins herbeigeführt wurde oder nicht.

I. 1·2342 Grm. eines Cellulosedextrins mit dem Rotationsvermögen $[\alpha]j = +119·28°$ wurden auf 50 CC. Lösung gebracht.

10 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten . . . . . 0·0203 Grm. CuO
Von dem Gemenge reducirt die entsprechend gleiche Quantität nach der Einwirkung . . . . . 0·2768 „ „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge enthaltenen Malzauszuges . . . . . 0·2531 „ „
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der Einwirkung . . . . . 0·0237 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth . . . . . +0·0034 Grm. CuO.

II. 0·62315 Grm. eines Dextrins von $[\alpha]j = +53·66°$, wie oben angegeben, behandelt, ergaben:

12·5 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten . . . . 0·0209 Grm. CuO
Von dem Gemenge reducirt die entsprechend gleiche Quantität nach der Einwirkung . . . . . 0·3206 „ „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge enthaltenen Malzauszuges . . . . . 0·2495 „ „
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der Einwirkung . . . . . 0·0711 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth . . . . +0·0502 Grm. CuO.

III. 1·5707 Grm. Dextrin mit $[\alpha]j = +47·68°$ der Einwirkung unterzogen:

10 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten . . . . . 0·0472 Grm. CuO
Von dem Gemenge reducirte die entsprechend gleiche Quantität nach der Einwirkung . . . . . 0·3574 „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge enthaltenen Malzauszuges . . . . . 0·2400 „ „
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der Einwirkung . . . . . 0·1174 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth . . . . . +0·0937 Grm. CuO.

Die vorstehenden Versuche ergaben demnach, dass die Enddextrine der Cellulose durch Diastase keine Veränderungen erleiden, wohingegen die höheren Dextrine eine deutlich nachweisbare Umwandlung erfahren, die sich insbesondere durch ein um das Mehrfache gesteigertes Kupferreductionsvermögen kennzeichnet.

Wir haben versucht, die bei der Einwirkung von Malzextract aus den höheren Cellulosedextrinen entstehenden Producte in der Weise zu isoliren, dass wir nach dem Eindampfen der Lösung, in ähnlicher Art wie bei der Gewinnung der Maltose, wiederholt mit 90% Alkohol den Rückstand extrahirten etc. Wir sind aber bis heute, des in grösseren Mengen schwer zu beschaffenden Rohmaterials wegen, nicht in die Lage gekommen, über die Zusammensetzung und die weiteren Eigenschaften des Reactionsproductes Endgiltiges mitzutheilen.

Stärke.

Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Stärke unter verschiedenen Bedingungen und die Isolirung der gewonnenen Dextrine wurde in derselben Weise bewerkstelligt, wie wir es bei der Cellulose des weiteren beschrieben haben, und es sei demnach diesbezüglich auf dieses Capitel verwiesen.

Versuch I. Entstehungstemp. 5—9° C. (bei Eiskühlung).

1. Fraction: Schneeweisses, amorphes Dextrin, färbt sich in wässeriger Lösung mit Jod blau.

$$L = 100, \qquad c = 0{\cdot}9846, \qquad a = +5{\cdot}42$$
$$[\alpha]j = +190{\cdot}18°.$$

2. Fraction: Schneeweisses, amorphes Dextrin, färbt sich mit Jod rothviolett.

$$L = 100, \qquad c = 2{\cdot}0296, \qquad a = +10{\cdot}63$$
$$[\alpha]j = +180{\cdot}95°.$$

Versuch II. Entstehungstemp. 9° C. (bei Eiskühlung).

1. Fraction: Schneeweiss, färbt sich mit Jod rothviolett.

$$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}8591, \qquad a = +9{\cdot}675$$
$$[\alpha]j = +179{\cdot}79°.$$

2. Fraction: Weisses Pulver, gibt keine Jodreaction.

$$L = 100, \quad c = 1{\cdot}7037, \quad a = +8{\cdot}215$$
$$[\alpha]j = +166{\cdot}59°.$$

Versuch III. Entstehungstemp. 8—10° C. (bei Eiskühlung).

1. Fraction: Die entsprechenden, aus der alkoholischen Lösung freiwillig sich ausscheidenden Äthersäuren erscheinen, unter dem Mikroskop besehen, aus regelmässig gestalteten Kügelchen (Fig. 4) zusammengesetzt, die selbst nach dem Entsäuern ihre ursprüngliche Form beibehalten (Fig. 5). Das rein weisse Dextrin färbt sich mit Jod blauviolett.

$$L = 100, \quad c = 4{\cdot}6608, \quad a = +24{\cdot}13$$
$$[\alpha]j = +178{\cdot}87°$$
$$S = 1{\cdot}2118. \quad R = 0{\cdot}0538$$
$$R_1 = 0{\cdot}0443.$$

2. Fraction: Die Äthersäure besteht aus etwas kleineren Kügelchen Das Dextrin ist rein weiss, färbt sich nicht mit Jod.

$$L = 100, \quad c = 0{\cdot}8025, \quad a = +3{\cdot}845$$
$$[\alpha]j = +165{\cdot}53°$$
$$S = 0{\cdot}7242, \quad R = 0{\cdot}0400$$
$$R_1 = 0{\cdot}0552.$$

Versuch IV. Entstehungstemp. 10—12° C. (bei gelinder Eiskühlung).

1. Fraction: Die Äthersäuren fallen wie bei Versuch III in grösseren Kügelchen aus, die in dem entsäuerten Dextrin noch erhalten sind. Jodreaction blauviolett bis roth.

$$L = 100, \quad c = 4{\cdot}0086, \quad a = +20{\cdot}375$$
$$[\alpha]j = +175{\cdot}61°$$
$$S = 0{\cdot}4360, \quad R = 0{\cdot}0202$$
$$R_1 = 0{\cdot}0465.$$

2. Fraction: Die Äthersäuren bestehen aus grösseren und kleineren Kügelchen. Das Dextrin färbt sich nicht mit Jod.

$$L = 100, \quad c = 2{\cdot}1210, \quad a = +10{\cdot}52$$
$$[\alpha]j = +171{\cdot}36°$$
$$S = 0{\cdot}5844, \quad R = 0{\cdot}0304$$
$$R_1 = 0{\cdot}0520.$$

3. Fraction: Äthersäure, siehe Fig. 9. Das Dextrin färbt sich nicht mit Jod.

$$L = 100, \quad c = 2{\cdot}3113, \quad a = +10{\cdot}98$$
$$[\alpha]j = +164{\cdot}13°$$

$$S = 0{\cdot}5286, \qquad R = 0{\cdot}0295$$
$$R_1 = 0{\cdot}0560.$$

Versuch V. Entstehungstemp. 24—27° C.

1. Fraction: Äthersäure krystallinisch. Das rein weisse Dextrin färbt sich nicht mit Jod.

$$L = 100, \qquad c = 4{\cdot}2200, \qquad a = +20{\cdot}04$$
$$[\alpha]j = +164{\cdot}07.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \qquad c = 3{\cdot}3098, \qquad a = +15{\cdot}19$$
$$[\alpha]j = +158{\cdot}56°.$$

Versuch VI. Entstehungstemp. 25—30° C.

1. Fraction: Die Äthersäure weist einheitliche Formen auf. Das Dextrin erscheint schwach gelb gefärbt.

$$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}2906, \qquad a = +5{\cdot}43$$
$$[\alpha]j = +145{\cdot}36°$$
$$S = 0{\cdot}1874, \qquad R = 0{\cdot}0111$$
$$R_1 = 0{\cdot}0595.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \qquad c = 0{\cdot}7278, \qquad a = +2{\cdot}87$$
$$[\alpha]j = +136{\cdot}24°$$
$$S = 0{\cdot}3403, \qquad R = 0{\cdot}0217$$
$$R_1 = 0{\cdot}0637.$$

Versuch VII. Entstehungstemp. 25—30° C.

Gesammtfraction: Äthersäuren mit durchwegs einheitlichen Formen. Dextrin weiss.

$$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}0900, \qquad a = +4{\cdot}43$$
$$[\alpha]j = +140{\cdot}41°.$$

Versuch VIII. Entstehungstemp. 30—35° C.

1. Fraction: Äthersäure gleichmässig ausgeschieden; das Dextrin gelb gefärbt.

$$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}4195, \qquad a = +5{\cdot}505$$
$$[\alpha]j = +133{\cdot}98°$$
$$S = 0{\cdot}2086, \qquad R = 0{\cdot}0126$$
$$R_1 = 0{\cdot}0604.$$

2. Fraction: Ebenso.

$L = 100, \quad c = 1 \cdot 000, \quad a = +3 \cdot 87$

$[\alpha]j = +133 \cdot 70°$

$S = 0 \cdot 3795, \quad R = 0 \cdot 02285$

$R_1 = 0 \cdot 0602.$

Der Übersicht wegen fassen wir auch hier die gewonnenen Resultate in nachstehender Tabelle zusammen.

Nr.	Entstehungs-temperatur	Rotation $[\alpha]j$	Kupfer-reduction R_1	Jodreaction
1	+ 5— 9°	+190·18°	—	blau
2	„	+180·95	—	rothviolett
3	9	+179·79	—	rothviolett
4	8—10	+178·87	0·0443	blauviolett
5	10—12	+175·61	0·0465	blauviolett—roth
6	„	+171·36	0·0520	—
7	9	+166·59	—	—
8	8—10	+165·53	0·0552	—
9	10—12	+164·13	0·0560	—
10	24—27	+164·07	—	—
11	24—27	+158·56	—	—
12	25—30	+145·36	0·0595	—
13	„	+140·41	—	—
14	„	+136·24	0·0637	—
15	30—35	+133·98	0·0604	—
16	„	+133·70	0·0602	—

Wenn wir in ähnlicher Weise, wie wir es früher bei der Cellulose gethan haben, die verschiedenen Dextrine auf ihre wichtigsten Unterscheidungsmerkmale hin untersuchen, so ergibt sich, dass sie von einander sowohl hinsichtlich ihres specifischen Drehungsvermögens und Kupferreductionsvermögens, als auch durch ihr Verhalten gegenüber von Jod und, wie unten bewiesen werden soll, gegen Diastase, ferner durch die Form ihrer Ausscheidungen und ihrer Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol scharf gekennzeichnet sind.

Die Rotation nimmt mit steigender Entstehungstemperatur allmälig ab, und die von uns beobachteten Grenzwerthe liegen zwischen 190°—133°.

Wir möchten zunächst darauf hinweisen, dass der durch concentrirte Schwefelsäure erzielte Degradationsprocess noch weiter geht als der bei der Diastaseeinwirkung allgemein beobachtete, und dass unsere Enddextrine nahezu dieselben Rotationswerthe zeigen, wie sie seinerzeit von Guérin-Varry[1] zu +138·7° und von Musculus[2] zu +139° festgestellt wurden.

Das Verhalten gegen Jod ist aus der Tabelle selbst ersichtlich und stimmt im Allgemeinen mit bereits bekannten Thatsachen überein.

Das Kupferreductionsvermögen muss als ein relativ sehr geringes bezeichnet werden und scheint wie bei der Cellulose, wenn auch in viel geringerem Masse, mit steigender Rotation zu fallen.

Bezüglich der mikroskopischen Form der ausgeschiedenen Äthersäuren konnten wir dieselben Wahrnehmungen machen wie zuvor bei der Cellulose. Die relativ grössten, in ihren Dimensionen jedoch verschiedensten Gebilde wurden wiederum bei den niedrigsten Temperaturen erhalten, die kleinsten, dann aber stets einheitlich gestalteten Producte bei Anwendung höherer Temperaturgrade. (Fig. 6.) Dasselbe gilt auch von den Dextrinen selbst, nur ist die jeweilige Ausscheidung derselben, wegen der geringen Löslichkeit der Producte in Alkohol, eine äusserst spärliche, wenn auch deutlich nachweisbare. Man kann die grösseren, theils regelmässig kugeligen, theils maulbeerartig gestalteten Gebilde der reinen Dextrine aus entsprechend verdünnten weingeistigen Lösungen, die kleineren Formen aus starkem oder auch absolutem Alkohol durch freiwillige Ausscheidung erhalten. Keine dieser Formen zeigt jedoch das den Krystallen und den Stärkekörnern selbst eigenthümliche Verhalten zum polarisirten Licht, wesswegen man diese Art von Gebilden nicht als Krystalle ansehen kann.

Da wir in der Lage waren, auch bei Dextrinen, die auf einem anderen als dem von uns eingeschlagenen Wege dargestellt

---

[1] Gmelin's Handbuch VII, pag. 633.

[2] W. Nägelli, Stärkegruppe, pag. 39.

wurden, dieselben Formen nachzuweisen, so scheint diese Art von Ausscheidungsvermögen sämmtlichen Dextrinen der Cellulose sowohl, als auch der Stärke eigenthümlich zu sein, wofür auch die von Musculus[1] gemachten Wahrnehmungen an seinem „unlöslichen Dextrin" Zeugniss ablegen.

Bezüglich der Einwirkung von Diastase auf die hieher gehörigen Dextrine der Stärke gilt das bei demselben Anlasse von den Cellulosedextrinen Gesagte.

Deutlich wahrnehmbare Veränderungen erleiden nur die höheren, bei niedrigen Temperaturen erhaltenen Producte, wohingegen die Enddextrine keiner nennenswerthen Einwirkung unterworfen sind.

Die einschlägigen Versuche wurden wie im vorigen Falle ausgeführt.

I. 0·7700 Grm. eines Stärkedextrins mit $[\alpha]j = +158·56°$, wie bei der Cellulose behandelt, ergaben:

10 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten	0·0092 Grm. CuO
Von dem Gemenge reducirte die entsprechend gleiche Quantität nach der Einwirkung	0·2599 „ „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge enthaltenen Malzauszuges	0·2502 „ „
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins	0·0097 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth	+0·0005 Grm. CuO.

II. Ein bei Eiskühlung dargestelltes Stärkedextrin mit $[\alpha]j = +179·79°$ der Einwirkung unterworfen, ergab:

10 CC. Dextrinlösung reduciren ursprünglich	0·0080 Grm. CuO
Von dem Gemenge reducirte die entsprechend gleiche Quantität nach der Einwirkung	0·2718 „ „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge enthalten Malzauszuges	0·1657 „ „
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der Einwirkung	0·1061 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth	+0·0981 Grm. CuO.

Fasst man all das über die Stärkedextrine Gesagte zusammen, so sehen wir, dass die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Producte dasselbe Verhalten aufweisen, wie es für die nach anderen Methoden bisher erhaltenen Dextrine

[1] Compt. rend. 70. 857.

festgestellt wurde; nur in Bezug auf das Kupferreductionsvermögen ergibt sich eine den meisten bisherigen Annahmen gegenüber abweichende Thatsache, denn wir vermochten mit Sicherheit nachzuweisen, dass allen unseren Stärkedextrinen ein, wenn auch geringes Kupferreductionsvermögen zukommt, und wir wollen hier insbesondere hervorheben, dass alle Dextrine, welche auf diese Eigenschaft hin geprüft wurden, sorgfältig gereinigt waren und sich stets vollkommen zuckerfrei erwiesen.

Wir müssen daher das Kupferreductionsvermögen als eine allen Stärkedextrinen eigenthümliche Eigenschaft bezeichnen.

Traubenzucker.

Wie wir bei einem früheren Anlasse[1] Gelegenheit hatten anzuführen, bilden sich bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Glucose nicht Äthersäuren des Körpers $C_6H_{12}O_6$, sondern es entstehen den Cellulose- und Stärkeverbindungen isomere Producte, welche auf eine Grundsubstanz von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ zurückzuführen sind. Bei der Entsäuerung der hiehergehörigen Äthersäuren gelang es demnach, stets nur dextrinartige Körper zu isoliren, und es muss daher in diesem Falle die Einwirkung der Schwefelsäure in der Weise aufgefasst werden, dass zunächst Dehydratation und dann erst die Bildung der entsprechenden Äthersäuren erfolgt. Wir besitzen demnach in dieser Reaction das einfachste Mittel, um in der Classe der Kohlenhydrate von Körpern der Gruppe $C_6H_{12}O_6$ zu jenen der Gruppe $C_6H_{10}O_5$ zu gelangen, und damit erscheint dieser, bisher noch von manchen Seiten angezweifelte Rückbildungsprocess in einfachster Weise ermöglicht.

Ähnlich wie in den beiden vorhergehenden Fällen, entstehen auch hier mit den wechselnden Bildungstemperaturen verschiedene Dextrine, die sowohl in ihrem Rotations- wie Reductionsvermögen, als auch bezüglich der anderen Eigenschaften von einander differiren.

Bei der Bereitungsweise der Äthersäuren und der entsprechenden Dextrine wurde in der bereits mehrfach beschriebenen Weise vorgegangen.

---

[1] Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 746.

Versuch I. Entstehungstemp. 5—10° C. (bei Eiskühlung).

Der Traubenzucker kam, wie auch in allen folgenden Fällen, wasserfrei zur Verwendung. Derselbe verkleistert sich anfangs und bildet nach Verlauf der Reaction eine homogene, schwach gelb gefärbte, dickflüssige Masse. Aus der alkoholischen Lösung fällt eine krystallinische Äthersäure, jedoch in sehr geringer Menge. Aus dem Filtrate wurden demnach mittelst Äther zwei Fractionen hergestellt, welche sich als voluminöse, äusserst hygroskopische Niederschläge repräsentiren. Beide lösen sich in heissem Alkohol, aus dem sie nach langsamem Abkühlen in regelmässig ausgebildeten Kügelchen ausfallen. Desgleichen sind auch die entsäuerten Producte, also die Dextrine, zum Theil in heissem Alkohol löslich und weisen beim Ausscheiden auch dieselben Formen auf. Die entsäuerten Producte sind rein weiss und sehr hygroskopisch.

1. Fraction:

$$L = 100, \qquad c = 1 \cdot 4800. \qquad a = +3 \cdot 85$$
$$[\alpha]j = +89 \cdot 87°.$$

2. Fraction:

$$L = 100, \qquad c + 1 \cdot 4472, \qquad a = +3 \cdot 70$$
$$[\alpha]j = +88 \cdot 33°.$$

Versuch II. Entstehungstemp. 10° C. (bei Eiskühlung). Die erste Fraction der Äthersäure scheidet sich aus ihrer alkoholischen Lösung nach eintägigem Stehen in den bekannten Formen aus. (Fig. 7.) Die zweite Fraction wurde mittelst Äther gefällt.

1. Fraction: Das Dextrin ist rein weiss, hygroskopisch, in heissem Alkohol etwas löslich und scheidet sich aus letzterem in denselben Formen wie die entsprechende Äthersäure aus. (Fig. 7).

$$L = 100, \qquad c = 2 \cdot 9412, \qquad a = +8 \cdot 455$$
$$[\alpha]j = +99 \cdot 32°$$
$$S = 0 \cdot 1470, \qquad R = 0 \cdot 0172$$
$$R_1 = 0 \cdot 1170.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \qquad c = 1 \cdot 0437, \qquad a = +2 \cdot 745$$
$$[\alpha]j = +90 \cdot 86°$$
$$S = 0 \cdot 1409, \qquad R = 0 \cdot 0170$$
$$R_1 = 0 \cdot 1206.$$

Versuch III. Entstehungstemp. 5—10° C. (bei Eiskühlung). Die Äthersäuren wurden mit Äther gefällt.

1. Fraction: Schneeweisse Masse, sehr hygroskopisch.

$$L = 100, \qquad c = 0 \cdot 5027, \qquad a = +1 \cdot 56$$
$$[\alpha]j = +107 \cdot 21°$$
$$S = 0 \cdot 6120, \qquad R = 0 \cdot 0539$$
$$R_1 = 0 \cdot 0880.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \qquad c = 0{\cdot}9260, \qquad \alpha = +2{\cdot}625$$
$$[\alpha]j = +98{\cdot}58°.$$

Versuch IV. Entstehungstemp. 14° C. (bei gelinder Kühlung). Die der ersten Fraction entsprechende Äthersäure fällt freiwillig heraus (Fig. 8), die folgende nach dem Versetzen mit Äther.

1. Fraction:

$$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}9559, \qquad \alpha = +6{\cdot}385$$
$$[\alpha]j = +112{\cdot}78°$$
$$S = 0{\cdot}9458, \qquad R = 0{\cdot}0741$$
$$R_1 = 0{\cdot}0784.$$

2. Fraction:

$$L = 100, \qquad c = 2{\cdot}6272, \qquad \alpha = +8{\cdot}39$$
$$[\alpha]j = +110{\cdot}33°$$
$$S = 0{\cdot}8215, \qquad R = 0{\cdot}0718$$
$$R_1 = 0{\cdot}0874.$$

Versuch V. Entstehungstemp. 18—20° C. (bei Wasserkühlung). Die dem Dextrin entsprechende Äthersäure fiel nach eintägigem Stehen freiwillig aus.

$$L = 100, \qquad c = 2{\cdot}6414, \qquad \alpha = +9{\cdot}055$$
$$[\alpha]j = +118{\cdot}44°$$
$$S = 0{\cdot}3845, \qquad R = 0{\cdot}0293$$
$$R_1 = 0{\cdot}0763.$$

Versuch VI. Entstehungstemp. 20—23° C. (Wasserkühlung). Die erste Fraction fällt freiwillig, die zweite und dritte nach dem Versetzen mit Äther. Die ausgeschiedenen Formen der Äthersäuren, sowie der Dextrine besonders schön ausgebildet.

1. Fraction: Weisses, ziemlich luftbeständiges Pulver.

$$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}9772, \qquad \alpha = +7{\cdot}105$$
$$[\alpha]j = +124{\cdot}15°$$
$$S = 0{\cdot}5380, \qquad R = 0{\cdot}0349$$
$$R_1 = 0{\cdot}0649.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \qquad c = 2{\cdot}6994, \qquad \alpha = +9{\cdot}44$$
$$[\alpha]j = +120{\cdot}82°$$
$$S = 0{\cdot}6831, \qquad R = 0{\cdot}0487$$
$$R_1 = 0{\cdot}0714.$$

3. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \qquad c = 3{\cdot}3143, \qquad a = +11{\cdot}42$$
$$[\alpha]j = +119{\cdot}04°$$
$$S = 0{\cdot}4785, \qquad R = 0{\cdot}0354$$
$$R_1 = 0{\cdot}0740.$$

Versuch VII. Entstehungstemp. 25—30° C. Das Dextrin bildet ein weisses, luftbeständiges Pulver.

$$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}8798, \qquad a = +6{\cdot}7$$
$$[\alpha]j = +123{\cdot}14°.$$

Versuch VIII. Entstehungstemp. 30—33° C. Die Ausscheidung geschieht freiwillig und in reicher Menge. Das erzielte Dextrin schwach gelb, luftbeständig, kaum in Alkohol löslich.

$$L = 100, \qquad c = 0{\cdot}6454, \qquad a = +2{\cdot}31$$
$$[\alpha]j = +123{\cdot}66°$$
$$S = 0{\cdot}3227, \qquad R = 0{\cdot}0226$$
$$R_1 = 0{\cdot}0700.$$

Versuch IX. Entstehungstemp. 32—34° C. Die Ausscheidung ist in beiden Fällen freiwillig. Die erzielten Dextrine verhalten sich wie im vorigen Falle.

1. Fraction:

$$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}9637, \qquad a = +7{\cdot}55$$
$$[\alpha]j = +132{\cdot}83°$$
$$S = 0{\cdot}5305, \qquad R = 0{\cdot}0219$$
$$R_1 = 0{\cdot}0412.$$

2. Fraction:

$$L = 100, \qquad c = 0{\cdot}47172, \qquad a = +1{\cdot}755$$
$$[\alpha]j = +128{\cdot}54°.$$

Versuch X. Entstehungstemp. 35° C. Erste und zweite Fraction der Säureverbindung freiwillig ausgeschieden, die dritte mit Äther gefällt.

1. Fraction: Dextrin gelb, luftbeständig, wenig in Alkohol löslich.

$$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}2123, \qquad a = +4{\cdot}865$$
$$[\alpha]j = +138{\cdot}64°.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \qquad c = 0{\cdot}87301, \qquad a = +3{\cdot}465$$
$$[\alpha]j = +137{\cdot}12°.$$

3. Fraction: Dextrin in heissem Alkohol ziemlich löslich.

$L = 100$, $c = 1 \cdot 0850$, $a = +3 \cdot 965$

$[\alpha]j = +126 \cdot 25°$

$S = 0 \cdot 4825$, $R = 0 \cdot 0303$

$R_1 = 0 \cdot 0629$.

Nr.	Entstehungs-temperatur	Rotation $[\alpha]j$	Kupfer-reduction R_1	Jodreaction
1	+ 5—10° C.	+ 88·33°	—	
2	„	+ 89·87	—	
3	10	+ 90·86	0·1206	
4	5—10	+ 98·58	—	
5	10	+ 99·32	0·1170	
6	5—10	+107·21	0·0880	
7	14	+110·33	0·0874	
8	„	+112·78	0·0784	
9	18—20	+118·44	0·0763	
10	20—23	+119·04	0·0740	Keine
11	„	+120 82	0·0714	
12	25—30	+123·14	—	
13	30—33	+123·66	0·0700	
14	20—23	+124·15	0·0649	
15	35	+126·25	0·0629	
16	32—34	+128·54	—	
17	„	+132·83	0·0412	
18	35	+137·12	—	
19	„	+138·64	—	

Das Rotationsvermögen der gebildeten Dextrine steigt mit der Entstehungstemperatur und bewegt sich unseren Beobachtungen zufolge zwischen den Werthen 88°—138°.

Beim Kupferreductionsvermögen scheint die gleiche Gesetzmässigkeit wie bei der Stärke und Cellulose obzuwalten, nämlich ein allmäliges Fallen derselben mit steigender Rotation. Gegenüber Jod verhalten sich diese Art von Dextrinen durchwegs indifferent.

Bei den hier zur Ausscheidung gelangenden Äthersäuren konnten dieselben Formen- und Grössenverhältnisse beobachtet werden, wie in den beiden früheren Fällen. Die bei der Eiskühlung

erhaltenen Säuren weisen wieder, sofern sie aus alkoholischen Lösungen freiwillig zur Abscheidung kommen, die relativ grössten Formen auf; solche freiwillige Absonderungen erfolgten jedoch nicht immer, vielmehr mussten in den meisten Fällen die späteren Fractionen mittelst Äther gefällt werden. Bei höheren Temperaturen erfolgen die Ausscheidungen in leichterer Weise, weil die dabei entstehenden Äthersäuren in Alkohol schwerer löslich erscheinen als die früher erwähnten. Damit erklärt sich auch der Umstand, dass die späteren Fractionen eines und desselben Versuches niedriger rotirenden Dextrinen entsprechen.

Dieselben Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol besitzen die Dextrine selbst und sie zeigen auch die gleichen Formen.

Das Verhalten gegenüber Diastase konnte nur bei den Enddextrinen festgestellt werden, und es ergibt sich auch hier, wie aus dem folgenden Versuch zu ersehen ist, dass diese von Diastase nicht verändert werden.

Versuch. Zur Einwirkung gelangt ein Dextrin mit $[\alpha]j = 132 \cdot 83°$.

50 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten	0·0316 Grm. CuO
Von dem Gemisch reducirte die entsprechend gleiche Menge nach der Einwirkung	0·3260 „ „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemisch enthaltenen Malzauszuges	0·2932 „ „
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der Einwirkung	0·0328 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth	+0·0012 Grm. CuO.

Bezüglich der Bildungsweise der verschiedenen Dextrine aus der Stärke mittelst concentrirter Schwefelsäure kann man auf Grund der Studien über die Verwandlungen der Stärke mit Hilfe von verdünnten Säuren und Diastase annehmen, dass auch hier ein Abbau des ursprünglichen Moleküls stattfindet. Die neueren Untersuchungen über die Einwirkung der Diastase auf Stärke lassen bekanntlich die Erklärung zu, dass das Stärkemolekül unter allmäliger Hydratation zerfällt in einen stets kleiner werdenden Dextrincomplex und in den sich gleichzeitig abspaltenden hydratisirten Rest, die Maltose. Die hiebei sich bildenden Dextrine dürfen nun mit den von uns dargestellten als identisch angesehen werden, und darum scheint uns die oben

ausgesprochene Annahme über die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure zulässig zu sein.

Der Unterschied zwischen beiden Vorgängen bestünde darnach nur darin, dass in unserem Falle die Dextrinbildung ohne gleichzeitige Entstehung von hydratisirten Producten (Zuckerarten) vor sich geht, das ursprüngliche Stärkemolekül demnach eine directe Spaltung erleidet.

Die Einwirkung der Schwefelsäure liesse sich demzufolge so auffassen, dass zunächst Verbindungen derselben mit dem noch wenig veränderten Stärkemolekül entstehen, dass aber diese Verbindungen wegen ihrer hochmolecularen Zusammensetzung nur bei sehr niedrigen Temperaturen (Eiskühlung) erhalten bleiben. Steigt hingegen unter anderen Versuchsbedingungen in Folge der Reactionswärme die Entstehungstemperatur, so zerfallen die Schwefelsäureverbindungen in kleinere, weit beständigere Complexe, wobei das Verhältniss zwischen der Grundsubstanz und der Säure unverändert bleiben kann.

Zu der Annahme, dass die Stärke einen Molecularcomplex. von sehr labilem Charakter darstellt, wird man auch durch das Verhalten derselben beim Erhitzen geführt. Wie der Eine[1] von uns neuerdings nachgewiesen hat, entstehen nämlich aus der vollkommen entwässerten Stärke — also unter Ausschluss jeder Mitwirkung des Wassers — neben löslicher Stärke noch Producte, die, wie die auf anderem Wege dargestellten Dextrine die charakteristischen Jodreactionen in derselben Reihenfolge aufweisen. Die hier gebildeten Dextrine können offenbar nur durch Zerfall des Stärkemoleküles entstanden sein, und es lassen sich daher beide Vorgänge, die Einwirkung höherer Temperaturen und die der concentrirten Schwefelsäure, als völlig gleichartig verlaufende auffassen.

Ob dieser Abbau des Stärkemoleküles nun in der Weise erfolgt, dass dasselbe in unter einander gleich grosse Theile, oder von einander verschiedene Molecularcomplexe zerfällt darüber kann man aus unseren Versuchsergebnissen endgiltige Schlüsse nicht ableiten. Man vermag aus den letzteren sowohl für die eine, wie auch für die andere Behauptung mehr oder

[1] Monatsh. f. Chem. 1884, 475.

weniger stichhaltige Gründe ins Treffen zu führen. Stellt man sich auf den Standpunkt der ersteren Annahme, so ist die Entstehung mehrerer Dextrine aus der Stärke, wie sie nicht nur bei unserem Processe, sondern auch bei den übrigen Veränderungen dieses Körpers beobachtet wurden, nur dann annehmbar, wenn man für die Stärke ein sehr grosses Molekül, z. B. 15 ($C_{12}H_{20}O_{10}$) nach Brown und Heron[1], zu Grunde legt — es sind in diesem Falle sechs Dextrine möglich; dagegen erklärt sich unter dieser Voraussetzung die Bildung von wohlcharakterisirten Enddextrinen in sehr einfacher Weise und ebenso auch die Thatsache, dass man bei Entstehung der letzteren, da die Versuchsbedingungen eine möglichst gleichförmige Einwirkung der Schwefelsäure auf die Stärke ermöglichen, stets nur ein einheitliches Product erhält.

Lässt man hingegen die zweite Annahme gelten, den Zerfall in, der Molekulargrösse nach von einander verschiedene Complexe, dann ist die Bildung mehrer Dextrine auch bei Zugrundelegung eines kleineren Stärkemoleküles ohne weiters denkbar. In diesem Falle erscheint aber die Entstehung der höheren Dextrine stets von der gleichzeitigen Bildung sehr kleiner Dextrinmoleküle begleitet, und man müsste dann selbst unter jenen Bedingungen, wo wir durchwegs einheitliche Producte erhalten konnten, wenigstens zwei von einander verschiedene Dextrine nachzuweisen im Stande sein, wenn man nicht anders unsere thatsächlich beobachteten Endglieder als die Repräsentanten jener kleinsten Spaltungsproducte ansehen will. Unter letzterer Voraussetzung hätten wir aber stets neben der Bildung der höheren Reihenglieder jene unserer Enddextrine beobachten müssen und, da wir niemals in die Lage kamen, Derartiges feststellen zu können, so bliebe nur noch die Entstehung kleinerer Spaltungsproducte, als der thatsächlich beobachteten, die auf dem von uns eingeschlagenen Wege nicht zur Abscheidung gebracht werden können, zur Annahme übrig, eine Annahme, die insoferne zulässig wäre, als wir thatsächlich aus unseren Versuchen die Gesetzmässigkeit abzuleiten vermögen, dass die Ätherschwefelsäuren der Dextrine um so leichter in Ätheralkohol löslich

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 231, 125.

erscheinen, je tiefer in der Reihe das entsprechende Dextrin zu stehen kommt.

Diese Erklärungsweise besitzt aber sehr viel Gezwungenes an sich und es muss weiteren, eingehenderen Studien vorbehalten bleiben, sicherere Anhaltspunkte für eine endgiltige Entscheidung dieser Frage zu gewinnen.

Nachdem wir bei der Cellulose gleichfalls im Stande waren eine Reihe von Dextrinen zu erhalten und der ganze Bildungsvorgang derselben überhaupt eine grosse Ähnlichkeit mit dem bei der Stärke sich abspielenden Processe zeigt, so kann die Wirkungsweise der Schwefelsäure auf die Cellulose in der gleichen Weise gedeutet werden.

Die Dextrine der Stärke und Cellulose miteinander nach einer bestimmten Richtung hin verglichen, weisen ähnliche Verhältnisse, wie wir sie beispielsweise bei der Rechts- und Linksweinsäure antreffen, auf; sie verhalten sich zu einander, wenn diese Bezeichnungsweise zulässig ist, in gewissem Sinne wie Spiegelbilder. Die Endglieder beider Reihen zeigen nämlich in allen ihren Eigenschaften eine derartige Übereinstimmung, dass wir nicht anstehen, sie als identisch anzusehen. Von hier aus bewegt sich nun das Drehungsvermögen bei der Stärke ebenso nach aufwärts, wie bei der Cellulose nach abwärts, bis es durch fast gleiche Abstände das eine Mal in der löslichen Stärke seinen höchsten, das andere Mal in der löslichen Cellulose seinen kleinsten Werth erreicht.

In Bezug auf das Reductionsvermögen dagegen bilden beide Zweige eine zusammenhängende Reihe, indem dasselbe von seinem grössten Werthe, welcher den Producten der löslichen Cellulose zukommt, allmälig bis Null, der löslichen Stärke entsprechend, abnimmt.

Auf die anderen Gesetzmässigkeiten, welche zwischen den Eigenschaften der Dextrine sowohl der einen, als auch der anderen Reihe bestehen, haben wir schon früher verwiesen.

Die Entstehung der Dextrine aus dem Traubenzucker muss, wie wir schon andeutungsweise hervorhoben, als das Resultat eines wesentlich complicirteren Vorganges angesehen werden. Hier wirkt die Säure unter Wasserabspaltung auf das Zuckermolekül zunächst condensirend ein, in ähnlicher Weise, wie dies

in neuerer Zeit bei einer grossen Anzahl von aldehyd- und ketonartigen Körpern beobachtet wurde. Es scheint, dass die Schwefelsäure im Stande ist, mehrere Zuckermoleküle zu condensiren, dass jedoch dieses Condensationsproduct, respective seine Äthersäuren, ähnlich wie bei der Stärke und Cellulose, nur bei niedrigen Temperaturen beständig ist; bei höheren Temperaturen erleidet es gleichfalls einen Zerfall, bis schliesslich bei den höchsten von uns eingehaltenen Temperaturen dasselbe Enddextrin resultirt, wie wir es von der Stärke und Cellulose erhalten haben.

Die bei niedrigen Temperaturen aus dem Traubenzucker entstehenden, nach unserer Anschauung hochmolecularen Dextrine weisen wohl in Bezug auf das Reductions- und Drehungsvermögen den Cellulosedextrinen ähnliche Verhältnisse nach, sie unterscheiden sich aber von denselben wesentlich durch ihre grössere Löslichkeit in Alkohol und ihre sehr bedeutende Hygroskopicität.

Erklärung der Tafel.

(Vergrösserung 500mal.)

Fig. 1. Celluloseschwefelsäure bei Eiskühlung dargestellt.
„ 2. Cellulosedextrin aus alkoholischer Lösung erhalten.
„ 3. Ausscheidungen der Celluloseschwefelsäure (Fig. 1) nach mehrwöchentlichem Liegen in der Mutterlauge (schwefelsäurehaltigem Alkohol). Eingetretene Schichtung.
„ 4. Stärkeschwefelsäure bei Eiskühlung dargestellt.
a) Ein zerdrücktes Kügelchen.
b) Ein maulbeerartiges Gebilde.
„ 5. Kügelchen der vorigen Säure, die nach vollständigem Entsäuern (durch Aufkochen in absolutem Alkohol) ihre ursprüngliche Form behalten haben;
a) ein Bruchstück.
„ 6. Formen sehr niedriger Dextrine der Cellulose, Stärke oder Glucose.
„ 7. Äthersäuren und die entsprechenden Dextrine der Glucose, bei Eiskühlung erhalten.
„ 8. Äthersäuren und die entsprechenden Dextrine der Glucose bei gelinder Kühlung erhalten;
a) zerdrückt.
„ 9. Die den Äthersäuren und Dextrinen der Cellulose, Stärke und Glucose gemeinsamen Ausscheidungsformen, bei mittleren Temperaturen erhalten.

Untersuchungen über Papaverin.

IV. Abhandlung.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt.**

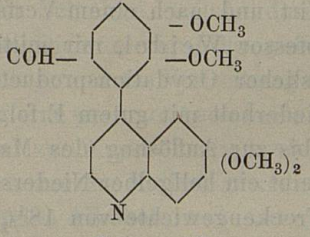
(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

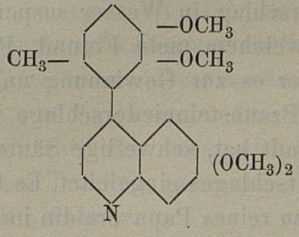
Zur Kenntniss des Papaveraldins.

Die Darstellung dieser neuen nach der Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ zusammengesetzten Base, welche durch gemässigte Oxydation bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen aus dem Papaverin entsteht, wurde in der vorhergehenden Abhandlung[1] ausführlich beschrieben. Auch wurden deren Eigenschaften, sowie diejenigen des Chlorhydrates, des sauren Sulfates, des Platinchloriddoppelsalzes und der Phenylhydrazinverbindung, eingehend daselbst besprochen.

Dem Papaveraldin muss nach allen bisher über dasselbe bekannten Thatsachen, die Constitution zukommen, welche durch nachstehende rationelle Formel veranschaulicht wird, in welcher



Papaveraldin
$C_{20}H_{19}NO_5$



Papaverin
$C_{20}H_{21}NO_4$

ebenso wie in jener des Papaverins selbst, die Stellung der im Benzolkerne des Chinolins befindlichen Methoxyle noch unbekannt

[1] Monatshefte für Chemie VI, pag. 954.

ist. Die nahe Beziehung des Papaveraldins zum Papaverin ist in die Augen fallend.

Im Vorliegenden sollen nun zur näheren Charakterisirung dieser interessanten Base, noch einige neue Verbindungen derselben, die seither dargestellt und studiert worden sind, beschrieben werden. Beiläufig sei bemerkt, dass die früher ausgesprochene Vermuthung, es werde sich durch entsprechende Variation der Versuchsbedingungen, eine Steigerung der Ausbeute an Papaveraldin erreichen lassen, schon bei dem ersten Versuche ihre Bestätigung gefunden hat. Bei der in der III. Abhandlung beschriebenen Darstellungsweise wurden etwas über 50% des angewandten Papaverins, an neuer Base gewonnen. Nach der im Folgenden mitgetheilten Methode, erhielt ich ein noch besseres Resultat, welches aber wohl auch nicht als das erreichbare Optimum anzusehen sein dürfte.

35 Grm. Papaverin in zur Lösung genügender Menge Schwefelsäure wurden auf 2 Liter verdünnt und mit 15 Grm. Kaliumpermanganat in 1½ percentiger Lösung in der Kälte oxydirt, dann noch 35 Grm. einer 2percentigen Chamäleonlösung successive zugesetzt. Bei Anwendung dieser Verhältnisse, wird die Grenze, bei welcher in der Kälte Entfärbung nicht mehr eintritt, nicht erreicht, es scheint aber für den Erfolg günstiger zu sein, wenn mit dem Zusatze des Oxydationsmittels nicht weiter gegangen wird. Es wird nun von dem ausgeschiedenen Braunstein filtrirt, (Filtrat = *A*) mit kaltem Wasser gewaschen, der Manganniederschlag in Wasser suspendirt und nach einem Verfahren, von welchem mein Freund, Professor Weidel, mir mittheilte, dass er es zur Gewinnung unlöslicher Oxydationsproducte aus dem Braunsteinniederschlage wiederholt mit gutem Erfolge angewandt hat, schweflige Säure bis zur Auflösung des Manganniederschlages eingeleitet. Es bleibt ein hellgelber Niederschlag, nahezu reines Papaveraldin im Trockengewichte von 18½ Grm. zurück (Filtrat hievon = *B*). Dieses im Wesentlichen schwefelsaures Mangan enthaltende Filtrat scheidet beim Eindampfen eine braune Schmiere ab, die durch Filtration entfernt wird. Löst man sie in kaltem Alkohol, so bleibt eine nahezu weisse, in feinen Nädelchen krystallisirende Substanz ungelöst, die bei 230° ohne Zersetzung schmilzt. Sie ist in kohlensaurem Natrium unlöslich,

löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe; beim Erwärmen wird die Flüssigkeit schön roth.[1] Diese Substanz, von der nicht ganz 0·2 Grm. erhalten worden sind, ist früher nicht beobachtet worden, sie konnte der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden. Die Unlöslichkeit in kohlensaurem Alkali und der Umstand, dass sie mit Salzsäure ein in feinen gelben Nadeln krystallisirendes Salz gibt, beweist, dass sie eine Base ist. Das alkoholische Filtrat von dieser Base wird eingedunstet, der Rückstand mit sehr verdünntem kohlensaurem Natrium gekocht, und dann mit Weingeist in der Kälte behandelt; die braune Schmiere löst sich darin auf, und dem manganhältigen Niederschlage lässt sich durch warmen Alkohol eine beim Erkalten auskrystallisirende Substanz entziehen, die sich als unoxydirt gebliebenes Papaverin erwies. Das eingedampfte und von der zuletzt besprochenen Schmiere befreite Filtrat (*B*) vom Papaveraldin, wird nun zur Abscheidung des Mangans mit kohlensaurem Natrium versetzt, das Mangancarbonat entfernt, die Flüssigkeit zur Trockene gebracht, und der Rückstand mehrmals mit kochendem Alkohol extrahirt. Nach dem Abdestilliren desselben bleibt ein brauner krystallinischer Rückstand, der in wenig Wasser gelöst wurde. Salzsäure fällt aus dieser Lösung eine in gelblichen Nadeln krystallisirende, bei 205° unter Aufbrausen schmelzende Säure — Dimethoxylcinchoninsäure.

Das saure Filtrat (*A*) vom Braunstein enthält Veratrumsäure, sehr geringe Mengen Hemipinsäure, neben etwas brauner Schmiere, welche durch Schütteln mit Äther entzogen wurden. Die wässerige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kalium übersättigt und zur Vertreibung des gelösten Äthers erwärmt. Es erfolgt eine geringe Ausscheidung von Papaverin. Das Filtrat hievon, zur Krystallisation eingedampft, von ausgeschiedenem schwefelsaurem Kalium getrennt, zur Trockene gebracht, gab an kochenden Alkohol oxalsaures Kalium ab.

Nach dem hier beschriebenen Verfahren, werden also nahezu 53 Percent des angewandten Alkaloids an Papaveraldin erhalten, überdies aber eine nicht unbeträchtliche Menge unoxydirten Papaverins zurückgewonnen.

[1] Diese nicht sehr intensive Farbenreaction rührt möglicherweise von geringen Mengen der Substanz beigemengten Papaveraldin her.

Papaveraldinnitrat. Die Base muss zur Darstellung dieses Salzes in sehr verdünnter, aber überschüssiger Salpetersäure aufgelöst werden; es krystallisirt dann beim Erkalten der Lösung in Gestalt sehr feiner, langer, citronengelber Nadeln aus. Es entstehen hiebei nur Spuren leicht löslicher Nebenproducte, wahrscheinlich Nitroverbindungen, die bei Anwendung concentrirterer Salpetersäure in bedeutenderem Masse gebildet werden. Durch kochendes Wasser wird das Papaveraldinnitrat leicht und vollständig zersetzt.

Zur Analyse wurde die bei 100° getrocknete Substanz mit Wasser gekocht und das ausgeschiedene Papaveraldin auf gewogenem Filter gesammelt.

0·2920 Grm. Substanz gaben 0·2459 Grm. Papaveraldin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5.HNO_3$
Papaveraldin	84·21	84.85

Die Wasserbestimmung zeigte, dass das Nitrat mit 2 Molekülen Krystallwasser anschiesst.

0·3197 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·0277 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5.HNO_3+2H_2O$
H_2O	8·66	7·96

Papaveraldinpikrinsäure. Hellgelbe, feine, mikroskopische, zu kugelförmigen sehr voluminösen Aggregaten vereinigte Nadeln, die sich beim Zusammengiessen heisser alkoholischer Lösungen äquivalenter Mengen der Bestandtheile nach dem Erkalten ausscheiden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 208—209°.

Bei der Analyse gaben 0·4268 Grm. Substanz 0·2571 Grm. Papaveraldin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 . C_6H_3(NO_2)_3O$
Papaveraldin....	60·23	60·65

Papaveraldoxim. Papaveraldin wird mit etwa 5—6 Molekülen Hydroxylaminchlorhydrat und einer dem Letzteren äquivalenten Menge kohlensaurem Natrium mehrere Stunden am aufsteigenden Kühler mit absolutem Alkohol gekocht, es wird vom ausgeschiedenen Chlornatrium filtrirt und erkalten, beziehungsweise eindunsten gelassen; es krystallisirt dann das Oxym des Papaveraldins in schönen, weissen, flachen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 245° gelegen ist. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, nicht allzu schwer löslich in kochendem Alkohol. Die Analyse ergab die von der Formel des Oxyms geforderte percentische Zusammensetzung:

0·1989 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0·4743 Grm. Kohlensäure und 0·0968 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5$
C.....	65·44	65·22
H.....	5·41	5·43

Das Entstehen dieser Verbindung ist eine weitere Stütze für die in dem Papaveraldin angenommene Aldehydgruppe.

Papaveraldinmethyljodid. 3 Grm. Papaveraldin wurden sechs Stunden lang mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Die Reactionsmasse wurde dann in Wasser gelöst, von einer geringen Menge darin kaum löslichen, röthlichen Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt über 210° lag, durch Filtration befreit. Der noch warmen wässerigen Lösung wurde etwas Alkohol zugesetzt und dann wurde über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Es schiessen gelbe Prismen an, die bei 126° weich werden, bei 135° unter Aufbrausen schmelzen. Die Substanz ist wasserhältig; wenn man sie im Vacuum über Schwefelsäure auf constantes Gewicht bringt, so enthält sie noch 2 Moleküle Krystallwasser.

0·4239 Grm. Substanz im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·1880 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5CH_3J+2H_2O$
J	23·97	23·80

Es ist nicht möglich, die Substanz unzersetzt wasserfrei zu erhalten; mehrere Versuche ergaben nämlich nach dem Trocknen bei 100°, statt eines höheren einen niederen, als den obigen Jodgehalt, so dass mit dem Wasser unter diesen Verhältnissen jedenfalls auch Jodmethyl oder Jodwasserstoff entweicht. Dem entsprechend, war der Gewichtsverlust bei 100° immer ein beträchtlich grösserer, als dem Wassergehalt der Substanz entspricht. Im Vacuum über Schwefelsäure verliert die Substanz nicht ganz ein Molekül Wasser, sie verwittert nämlich schon beim Stehen an der Luft.

I. 0·4276 Grm. Substanz gaben nach mehrstündigem Stehen an der Luft im Vacuum über Schwefelsäure 0·0810 Grm. Wasser ab.
II. 0·4841 Grm. unter gleichen Umständen 0·0130 Grm. Wasser.
III. 0·4356 Grm. unter gleichen Umständen 0·0117 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $1H_2O$ in $C_{20}H_{19}NO_5CH_3J+3H_2O$
	I	II	III	
H_2O	1·89	2·69	2·69	3·28

Herr Heinrich Baron von Foullon hatte die Güte, die krystallographische Untersuchung dieser Substanz auszuführen, und theilt mir hierüber Nachstehendes mit:

„Diese Substanz bildet sechsseitige Säulen mit basischer Begrenzung. In der Prismenzone walten häufig zwei gegenüberliegende Flächen vor, parallel denen auf der Basis eine Streifung wahrzunehmen ist. Es dürfte diese Ebene der Symmetrieebene entsprechen. Die beiden Flächen wären dann als Querendflächen aufzufassen, die vier übrigen als Prismen.

Der Winkel zwischen Querendfläche und Prisma schwankt zwischen 51° und 53°, der Prismenwinkel zwischen 74° und 76°. Jener von den Prismen zur basischen Endfläche zwischen 83° und 84°. An einem Krystall wurde ein Querdoma beobachtet, dessen Winkel zur basischen Endfläche ungefähr 34° misst.

Parallel der basischen Endfläche sind die Krystalle vollkommen spaltbar. Einzelne spalten auch parallel der oben angeführten Streifung; es scheint diese Absonderung auf einen schaligen Aufbau oder parallele Verwachsung zurückzuführen zu sein."

Papaveraldinbromäthyl. Äthylbromid verbindet sich bei Wasserbadtemperatur selbst bei 70stündiger Einwirkung im geschlossenen Rohre, nicht oder nur spurenweise mit Papaveraldin. Der Röhreninhalt gibt an Wasser nur Spuren ab und ist auch in Alkohol nur sehr schwer löslich; der Schmelzpunkt der Substanz ist auch der des Papaveraldins. Erhitzt man aber nur sechs Stunden auf 145°, so löst sich das Reactionsproduct vollkommen in heissem Wasser auf; beim Erkalten scheiden sich zuerst flockige Nadeln in geringer Menge aus, deren Schmelzpunkt über 270° liegt, die sich aber schon bei 250° dunkel färben. Beim Stehen des Filtrates dieser Nadeln über Schwefelsäure, krystallisirt das Papaveraldinbromäthyl in schönen Prismen aus.

0·4842 Grm. der im Vacuo über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·1947 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5Br$
Br	17·11	17·32

Die Substanz krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser, die im Vacuum über Schwefelsäure vollständig abgegeben werden.

0·5393 Grm. Substanz verloren 0·0551 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5Br + 3H_2O$
H_2O	10·22	10·46

Herr v. Foullon hat über das Papaveraldinbromäthyl nachstehende krystallographische Beobachtungen gemacht:

„Die Krystalle sind durch ihren ausgezeichneten sanduhrförmigen Bau merkwürdig. Sie stellen sechsseitige (häufig nur fünf Flächen vorhanden), kurze Säulen mit basischer Begrenzung dar. Sämmtliche Flächen sind gewölbt, schalig und riefig, so dass die Messungen sehr stark differirende Werthe ergeben. In der Prismenzone bewegen sie sich ungefähr zwischen 58 bis 65°. Messungen zur terminalen Begrenzung sind unmöglich, da die Basis kuppelförmig gewölbt ist. Die beiden Kegel, welche die Endflächen zur Basis haben, berühren sich nicht immer mit ihren Spitzen im Innern des Krystalles, sie sind braun, während der übrige Theil der Individuen licht, schwefelgelb ist.

Zwei der Flächen in der Prismenzone sind in der Regel breiter, als die übrigen; parallel diesen herrscht vollkommene Spaltbarkeit. Nach dem optischen Verhalten scheint diese Ebene die oder eine Symmetrieebene zu sein."

Papaverinbenzylchlorid. Es ist mir nicht gelungen ein Additionsproduct von Papaveraldin mit Benzylchlorid in brauchbarer Form darzustellen. Bei 100° findet die Vereinigung nicht statt und bei höherer Temperatur, werden nur harzige, dunkelgefärbte Producte gebildet.

Einwirkung von Kalihydrat auf Papaveraldin.

Die Leichtigkeit einerseits, mit welcher die Einwirkung oxydirender Mittel die Spaltung des Papaverins in einen aromatischen und einen Chinolinkern bewirkt, die Schwierigkeit andererseits, mit welcher die, jener der Opiansäure und der Papaverinsäure correspondirende Aldehydgruppe des Papaveraldins oxydirt wird, liessen es von vorneherein als eine höchst schwierige Aufgabe erscheinen, die dem Papaveraldin entsprechende Monocarbonsäure, $C_{20}H_{19}NO_6$ aus diesem darzustellen. Mehrere in dieser Richtung angestellte Versuche mit verschiedenen Oxydationsmitteln und unter Einhaltung verschiedener Bedingungen, führten bis jetzt nicht zum angestrebten Ziele. Selbst bei Anwendung der mildesten Mittel und Eiskühlung, erfolgte immer Spaltung des Moleküls und Bildung von Producten, welche bereits

in früheren Abhandlungen als Oxydationsproducte des Papaverins selbst beschrieben worden sind.

Es wurde nun versucht, ob durch vorsichtige Einwirkung von Kalihydrat auf Papaveraldin, es nicht möglich wäre, diese Lücke in der Reihe von Oxydationsproducten des Papaverins auszufüllen und die gesuchte Säure nach der Cannizarro'schen Reaction, neben dem dazu gehörigen Alkohol zu erhalten. Die Einwirkung des Ätzkalis musste schon desshalb eine äusserst mässige sein, wenn das Ziel erreicht werden sollte, weil ja sonst die Methoxylgruppen des Papaveraldins verseift werden mussten; der Umstand andererseits, dass selbst bei der energischen Einwirkung von Kalihydrat auf Papaverin, ein methoxylirtes Spaltungsproduct — Dimethylhomobrenzcatechin — erhalten worden war, liessen die Hoffnung gerechtfertigt erscheinen, dass die Reaction auch in diesem Falle im erwarteten Sinne verlaufen werde.

Es ist mir nun in der That gelungen, den Process so zu leiten dass keine Abspaltung von Methoxyl stattfand, aber schon bei diesem milden Eingriffe wurde der aromatische Theil des Papaveraldins vom Chinolinkerne abgespalten.

5 Grm. Papaveraldin wurden in nicht ganz entwässertes, geschmolzenes Ätzkali eingetragen und im selben Augenblicke die Flamme entfernt, einmal umgerührt und dann die Schmelze sofort in Wasser gelöst. Das Papaveraldin war im Ganzen höchstens eine halbe Minute der Einwirkung des Kali ausgesetzt. Die wässerige Lösung war schwach milchig getrübt; es wurde nun mit Schwefelsäure neutralisirt, von einer sehr geringen Menge schmieriger Ausscheidung, die etwas unzersetztes Papaveraldin eingeschlossen hatte, filtrirt und dann mit Schwefelsäure angesäuert. Es scheiden sich schöne, nahezu weisse Nadeln aus, welche $1^1/_2$ Grm. im Gewichte betrugen, stickstofffrei waren, mit Kalk geglüht Veratrolgeruch lieferten, bei 180° flüssig wurden, kurz die Eigenschaften der Veratrumsäure hatten. Durch Ausschütteln der wässerigen Flüssigkeit mit Äther wurde noch nahezu 1 Grm. dieser Säure erhalten.

Die Analyse lieferte, ohne weitere Reinigung der Substanz, die von der Molecularformel der Veratrumsäure geforderten Procentzahlen:

0·2404 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5222 Grm. Kohlensäure und 0·1158 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$
C	59·24	59·34
H	5·35	5·48

Die von Veratrumsäure befreite Lösung wurde nun alkalisch gemacht und abermals mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Abdestilliren desselben bleibt ein gelbes Öl zurück, welches nach einiger Zeit grünlich wird. Es schmeckt brennend, reagirt sehr stark alkalisch, gibt mit Salzsäure ein sehr leicht lösliches, in weissen Nadeln krystallisirendes Salz und die wässerige Lösung dieses Salzes gibt mit Platinchlorid einen hellgelben, in kochendem Wasser nicht allzuschwer löslichen Niederschlag, der sich beim Erkalten der siedenden Lösung wieder in Form kleiner, glänzender, flacher, hell orangegelber Nadeln abscheidet. Die Analyse dieses Doppelsalzes beweist, dass das Öl Dimethoxylchinolin ist. Das lufttrockene Salz erleidet bei 105° keinen Gewichtsverlust, enthält also kein Krystallwasser.

0·3290 Grm. Substanz gaben 0·4052 Grm. Kohlensäure 0·1025 Grm. Wasser und 0·0782 Grm. Platin.[1]

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$
C	33·59	33·57
H	3·46	3·06
Pt	23·77[1]	24·69

Während bei dieser Reaction nahezu die theoretische Menge Veratrumsäure gewonnen werden kann, ist von dem Dimethoxylchinolin nur eine geringe Quantität fassbar gewesen; wahrscheinlich wird ein Theil desselben, selbst bei der kurzen Versuchsdauer verflüchtigt und zersetzt. Das Studium dieser interessanten Substanz, soll nach den Sommerferien fortgesetzt werden. Sie

[1] Bei der Platinbestimmung wurde ein kleiner Gewichtsverlust durch geringes Überschäumen der sich im Schiffchen zersetzenden Substanz constatirt, daher das Deficit im Platingehalte.

zeigt in ihren äusseren Eigenschaften eine auffallende Ähnlichkeit mit Skraup's[1] *p*-Chinanisol; sie steht zu demselben in derselben Beziehung, wie die in der dritten Abhandlung[2] über Papaverin von mir beschriebene Dimethoxylcinchoninsäure zur Chininsäure und es ist zu erwarten, dass es leicht gelingen wird, das Dimethoxylchinolin aus Ersterer durch Destillation des Kalksalzes zu erhalten.

Über die Stellung der Methoxylgruppen ist nur sichergestellt, dass dieselben dem aromatischen Theile des Chinolins angehören. Versuche sind im Gange, um die Stellung der correspondirenden Methoxyle im Papaverin selbst zu ermitteln, die wohl bald zu einem befriedigenden Abschlusse führen werden. Damit wird dann die Frage nach der Constitution des Papaverins, Papaveraldins, Papaverolins, der Dimethoxylcinchoninsäure und des Dimethoxylchinolins, auch bezüglich dieses allein noch unerledigten Punktes, vollkommen aufgeklärt sein.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit in Erinnerung bringen, dass bei der Einwirkung schmelzenden Kalis auf Papaverin, die in Abhandlung III eingehend behandelt ist, neben den dort ausführlich beschriebenen Spaltungsproducten, noch mehrere krystallisirte Substanzen entstehen, die sich durch auffallende Farbenreactionen mit Eisenchlorid auszeichnen. Schon damals habe ich die naheliegende Vermuthung ausgesprochen, dass diese Substanzen, Oxysäuren oder Phenole sein dürften. Nach den nun beim Papaveraldin gemachten Erfahrungen, ist es wohl sehr wahrscheinlich, dass sich unter denselben Dioxycinchoninsäure oder Dioxychinolin oder vielleicht beide Körper befinden dürften, und es soll daher demnächst die Einwirkung schmelzenden Ätzkalis auf Papaverin in grösserem Massstabe studiert werden, um womöglich diese Körper zu isoliren.

Reduction des Papaverins.

Papaverin wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit viel Wasser verdünnt, und bis etwas mehr als die doppelte Menge Zinn, die successive eingetragen wird, sich aufgelöst hat, am Wasserbade erwärmt, was bei 30—35 Grm. Papaverin etwa acht

[1] Monatshefte für Chemie VI, pag. 760.

[2] L. c.

Tage erfordert. Das Zinndoppelsalz des Reductionsproductes, das sich schon in der Wärme zum grossen Theile aus der sehr verdünnten Flüssigkeit ausgeschieden hatte, wird nach dem Erkalten abfiltrirt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Aus den Mutterlaugen wird von diesem Salze noch mehr gewonnen, ausserdem syrupöse Ausscheidungen, die nach längerer Zeit theilweise erstarren.

Die schwerstlösliche Fraction des Zinndoppelsalzes wird nun nochmals in heissem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach dem Abfiltriren des gefällten Zinnsulfürs eingedampft. Es krystallisirt ein weisses Salz aus, welches bald verwitternde und zerfallende Krystalle darstellt, neben welchen noch einzelne der grossen charakteristischen Prismen des Papaverinchlorhydrates vorhanden waren. Es war ein Leichtes, dieselben durch ein Drahtnetz von einander zu trennen. Das Krystallpulver — Chlorhydrat der neuen Hydrobase — wurde nun in Wasser gelöst und durch Ammoniak zersetzt, wodurch die Base in Gestalt feiner Nadeln gefällt wird.

Die Base kann aus kochendem Wasser, besser aus sehr stark verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden; der Schmelzpunkt, der zuerst bei 198° beobachtet wurde, steigt dadurch auf 200° bis 201°, wobei aber auch schon bei 198° Erweichen der Probe stattfindet.

Die Analyse dieser Base zeigt, dass das Papaverin 4 Wasserstoffatome aufgenommen hat; sie ist demnach Tetrahydropapaverin.

I. 0·2474 Grm. Substanz gaben 0·6360 Grm. Kohlensäure und 0·1613 Grm. Wasser.

II. 0·2287 Grm. Substanz gaben 0·5880 Grm. Kohlensäure und 0·1525 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4$
	I	II	
C	70·11	70·12	69·95
H	7·20	7·32	7·30

Das Tetrahydropapaverin löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte leicht und farblos auf, beim Erwärmen

wird die Flüssigkeit dann braun. Es ist in kochendem Wasser nicht allzuschwer löslich und erweicht, wenn ungenügende Mengen angewandt werden, in demselben. In selbst ziemlich stark verdünntem Weingeist löst es sich leicht, sehr leicht in Alkohol, woraus es sich langsam, in an den Gefässwänden haftenden, zu Krusten vereinigten, kleinen, weissen Prismen ausscheidet. In Äther und Petroleumäther löst sich die Base schwer, leicht selbst in kaltem Chloroform und Schwefelkohlenstoff und ebenso leicht in Benzol und Aceton in der Wärme.

Salze des Tetrahydropapaverins.

Chlorhydrat. Dasselbe wird in Gestalt kleiner, farbloser, wasserhaltiger Prismen erhalten, die an der Luft bald verwittern. Es schmeckt sehr bitter und schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 290°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte farblos auf, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit gelb, dann braun. Eisenchlorid gibt mit der wässerigen Lösung in der Kälte keine Farbenreaction, erst beim Erwärmen wird die Flüssigkeit rothgelb. Das Salz scheint in Wasser leichter löslich zu sein, als das Papaverinchlorhydrat, obwohl es aus gemischten Lösungen der beiden Salze zuerst auskrystallisirt. Auch in Weingeist löst es sich ziemlich leicht auf.

I. 0·2438 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·5662 Grm. Kohlensäure und 0·1440 Grm. Wasser.

II. 0·4624 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1754 Grm. Chlorsilber.

III. 0·4438 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0187 Grm. Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4.HCl$
	I	II	III	
C	63·34	—	—	63·23
H	6·56	—	—	6·86
Cl	—	9·38	—	9·34
N[1]	—	—	3·47	3·70

[1] Diese Bestimmung ist von Herrn stud. Rud. Jahoda nach der Kjeldahl'schen Methode ausgeführt worden.

Der Wassergehalt des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes beträgt 3 Moleküle; bei längerem Stehen an der Luft verliert es einen Theil des Wassers und verwittert dabei zu einem blendend weissen Pulver. Nach zweitägigem Stehen enthielt es noch $1^1/_2$ Moleküle.

I. 0·5083 Grm. des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes verloren bei 100° 0·0645 Grm. Wasser.

II. 0·5280 Grm. unter denselben Umständen 0·0656 Grm.

III. 0·2732 Grm. nach mehrstündigem Stehen an der Luft gewogen, verloren bei 100° 0·0294 Grm. Wasser.

IV. 0·3444 Grm. Substanz nach zweitägigem Stehen gewogen, verloren 0·0212 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{24}NO_4HCl$	
	I	II	III	IV	$+3H_2O$	$+1^1/_2H_2O$
H_2O....	12·69	12·42	10·76	6·16	12·46	6·64

Der Güte des Herrn von Foullon verdanke ich nachstehende Mittheilungen über die Krystallform des Tetrahydropapaverinchlorhydrates:

„Krystallform: Monoklin.

Elemente so weit berechenbar: $a:b=0·8054:1$; $\eta=96°38'$

Formen: c (001) m (110)

Winkel:

$m\ m'$ (110) ($1\bar{1}0$) 76°44′

$m\ c$ (110) (001) 81°42′

Von den Prismenflächen sind selbst bei den kleinsten, schärfst ausgebildeten Kryställchen ($^1/_2$ Mm. Maximaldurchmesser), gewöhnlich nur je zwei tautozonal. m'' ($\bar{1}\bar{1}0$) und m''' ($\bar{1}10$) stellen öfter sehr steile Pyramiden vor. Diese Erscheinung ist im innigen Zusammenhange mit einer anderen. Während sonst gewöhnlich eine der häufigen Flächen einer Substanz die Anwachsfläche bildet, ist es hier von Fall zu Fall eine andere, sehr complicirte Pyramide, die mehr weniger stark gegen c (001) geneigt, nur mit einer Fläche vorhanden ist und c einseitig meist

vollständig abschneidet. Weicht die Lage dieser Pyramide von *c* (001) stark ab, so sind die vier Prismenflächen nahe tautozonal, weicht sie wenig ab, so sinkt der Winkel *mm*''' (110) ($\bar{1}10$) über *c* (001) bis zu 173° herab.

Die Differenz wird aber niemals so gross, dass sie sich als einfache Zwillingsbildung erklären liesse, wogegen auch der ungestörte Austritt einer optischen Axe auf *c* (001) (Symmetrieebene, optische Axenebene) spricht.

Spaltbarkeit parallel *c* (001) vollkommen."

Herr Dr. von Jaksch hatte die Güte auf mein Ersuchen das salzsaure Tetrahydropapaverin auf seine physiologischen Wirkungen zu prüfen. Für die mir hierüber zur Verfügung gestellten Beobachtungen sage ich ihm hiemit meinen Dank:

„In 1percentiger Lösung hat das salzsaure Tetrahydropapaverin absolut keine antifermentativen Wirkungen. In Dosen von 0·3—0·4 Grm. Kaninchen applicirt, entfaltet dieser Körper keine Temperatur herabsetzenden Wirkungen, der Harn hatte etwas stärker reducirende Eigenschaften, sonst jedoch war der Befund normal. Bei Verabreichung grösserer Dosen 0·5—0·6 Grm. traten ziemlich beträchtliche, bis 2° C. betragende Temperaturerniederungen auf, welche 4—6 Stunden anhielten.

Jedoch verhielten sich die Thiere gerade in dieser Beziehung sehr verschieden; in einzelnen Versuchen blieb die temperaturherabsetzende Wirkung aus, in anderen war sie sehr beträchtlich und betrug 3—4° C. Ziemlich wechselnd war auch der Befund im Harn; meist trat nach Dosen von 0·4 Grm. Albuminurie auf, bei höheren Dosen (0·5 und darüber) enthielt der Harn Eiweiss, Blut und sehr viele Nierenepithelien und Cylinder, bisweilen gingen diese Anfälle vorüber und die Thiere waren nach 24 bis 48 Stunden wieder ganz munter, bisweilen aber trat nach dieser Zeit der Tod des Versuchsthieres ein und man fand beide Nieren im Zustande heftiger Entzündung.

Ich glaube berechtigt zu sein, aus diesen Versuchen den Schluss zu ziehen, dass das salzsaure Tetrahydropapaverin ein heftiges Nierengift ist, inwiefern hier die Wirkung der anorganischen Säure in Betracht kommt und inwieweit diese Symptome als Wirkung der Base anzusehen sind, konnte ich vorläufig noch nicht entscheiden."

Gleichzeitig hat Herr Dr. v. Jaksch auch das salzsaure Papaverin selbst in gleicher Richtung untersucht, da es durchaus zweifelhaft ist, ob den früher damit angestellten physiologischen Versuchen das reine Alkaloid zu Grunde gelegen hatte. Ich lasse dessen Angaben hier folgen:

„Dasselbe hebt in 1percentiger Lösung die ammoniakalische Gährung des Harns vollständig auf, ist dagegen in der obengenannten Concentration auf die Zersetzung der Milch und die alkoholische Gährung des Traubenzuckers ohne jeden Einfluss.

In Dosen von 0·1 Grm. ruft es bei gesunden Kaninchen ziemlich beträchtliche Temperaturerniederungen hervor, welche jedoch nur 2—3 Stunden anhalten. Die Thiere werden unmittelbar nach der subcutanen Application des Mittels von heftigen Streckkrämpfen befallen, welche circa 10—15 Minuten andauern, und dem ein Stadium tiefster Bewusstlosigkeit folgt, das zwischen 1—2 Stunden anhält; meistens schon 3—4 Stunden nach Application des Mittels in der oben erwähnten Dose sind Thiere von 1000—1200 Grm. Gewicht, wieder ganz munter. Der Harn zeigt nach Verabreichung des Mittels gar keine pathologischen Bestandtheile."

Saures Sulfat. Das Tetrahydropapaverin löst sich sehr leicht in verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen auf. Während des Erkaltens scheiden sich schöne, weisse Spiesse des sauren Salzes aus, die abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Sie enthalten Wasser, das schon im Exsiccator über Schwefelsäure abgegeben wird. Dieses Salz schmeckt anfangs säuerlich, dann sehr bitter.

0·4793 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2253 Grm. schwefelsaures Barium.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4H_2SO_4$
H_2SO_4.....	21·85	22·23

Das Salz, welches übrigens schon an der Luft etwas verwittert, scheint mit 7 Molekülen Krystallwasser anzuschiessen:

0·6118 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·1324 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4.H_2SO_4+7H_2O$
H_2O....	21·64	22·22

Saures Oxalat. Wenn man die Base in verdünnter Oxalsäure in der Wärme auflöst, so scheidet sich das Salz leicht in Gestalt weisser, sehr kleiner, lebhaft glitzernder Prismen ab; es scheint leichter löslich in Wasser zu sein, als das saure Oxalat des Papaverins und unterscheidet sich von diesem auch dadurch, dass es Krystallwasser enthält, das schon im Exsiccator, über Schwefelsäure vollständig abgegeben wird. Auch dieses Salz schmeckt anfangs sauer, dann sehr bitter.

0·2008 Grm. im Exsiccator getrockneter Substanz gaben 0·4505 Grm. Kohlensäure und 0·1133 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4.C_2O_4H_2$
C.....	61·18	60·95
H.....	6·26	6·25

Der Krystallwassergehalt beträgt 6 Moleküle:

I. 0·2488 Grm. lufttrockener Substanz verloren im Exsiccator 0·0480 Grm. Wasser.

II. 0·2441 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0477 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4.C_2O_4H_2+6H_2O$
	I	II	
H_2O....	19·29	19·54	19·96

Bichromat. Wenn man eine in Siedehitze gesättigte Lösung von Tetrahydropapaverinchlorhydrat mit Kaliumbichromatlösung versetzt, scheidet sich beim Erkalten das Salz in kleinen, gut ausgebildeten, glänzenden Prismen ab, die die Farbe des Kaliumbichromats besitzen, am Lichte aber missfärbig werden. Sie erweichen unter kochendem Wasser. Die krystallographische Untersuchung dieser Substanz soll nachgetragen werden.

0·3525 Grm. Substanz gaben 0·0592 Grm. Chromoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{25}NO_4)_2H_2Cr_2O_7$
Cr_2O_3	22·06	22·22

Pikrinsäureverbindung. Kleine, hellcitronengelbe Nadeln, die sich rasch ausscheiden, wenn man die kochenden alkoholischen Lösungen äquivalenter Mengen der Bestandtheile vermischt. Die Verbindung ist in Alkohol sehr schwer löslich; sie schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 270°, nachdem sie schon bei 245° anfängt, sich schwarz zu färben.

0·4330 Grm. Substanz gaben bei $B = 751·6$ Mm. und bei $t = 20°$, $V = 38·5$ CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4, C_6H_3O(NO_2)_3$
N	10·05	9·79

Das Zinnchlorürdoppelsalz des salzsauren Tetrahydropapaverins krystallisirt aus Wasser in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln, die wasserhältig sind, schnell verwittern und zerfallen.

Das Chloroplatinat scheidet sich in sehr hell gelbgefärbten, mikrokrystallinischen Nadeln aus, wenn die wässerige Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt wird. Das Doppelsalz ist sehr schwer löslich, wasserhältig; es verliert bei 100° nur einen Theil des Wassers, bei 110° wird es wasserfrei.

0·2856 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·4592 Grm. Kohlensäure, 0·1290 Grm. Wasser und 0·0504 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{25}NO_4, HCl)_2PtCl_4$
C	43·85	43·80
H	5·05	4·75
Pt	17·65	17·77

Wird das Salz bei 100° getrocknet, so enthält es noch 2 Moleküle Krystallwasser:

0·2781 Grm. Substanz gaben 0·4317 Grm. Kohlensäure; 0·1336 Grm. Wasser und 0·0478 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{25}NO_4HCl)_2PtCl_4+2H_2O$
C	42·34	42·41
H	5·33	4·96
Pt	17·19	17·21

Das Doppelsalz enthält lufttrocken 3 Moleküle Krystallwasser, von denen eines bei 100°, der Rest erst bei höherer Temperatur entweicht.

I. 0·2835 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·0054 Grm. Wasser
II. 0·2990 „ „ „ „ 110° 0·0134 „ „

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{20}H_{25}NO_4HCl)_2PtCl_4+3H_2O$	
	I.	II.	$1H_2O$	$3H_2O$
H_2O	1·90	4·88	1·79	4·72

Wenn man Jodmethyl in ätherischer Lösung auf die neue Base einwirken lässt, so scheiden sich neben farblosen Prismen auch rothviolette Krystalle aus. Diese Reaction wird weiter verfolgt werden, sowie auch die Oxydationsproducte des Tetrahydropapaverins Gegenstand der Untersuchung werden sollen.

Neben dem krystallisirten Reductionsproducte wurden bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure noch, wie bereits oben erwähnt wurde, syrupöse Substanzen erhalten, die auch nach Abscheidung des Zinns durch Schwefelwasserstoff, als Chlorhydrat nicht zum Krystallisiren zu bringen waren. Auch die aus diesem abgeschiedene freie Base, war unbrauchbar für die Untersuchung, denn sie war harzig und färbte sich bald dunkel.

Anhang.

In der II. Abhandlung dieser Untersuchungen habe ich durch zahlreiche Analysen absolut reinen Papaverins und durch vollständige Analysen von fünfzehn Derivaten dieses Alkaloides, von welchen zwölf durch Herrn Baron von Foullon krystallographisch untersucht worden sind, in unwiderleglicher und zwingender Weise nachgewiesen, dass das Papaverin nach der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt ist. Dazu kommen nun noch weitere neun Derivate, von welchen fünf krystallographisch studiert sind, welche Herr stud. chem. Jahoda[1] auf meine Veranlassung dargestellt hat. Überdies sprechen auch die mit dem Alkaloid ausgeführten Reactionen, soweit sie geeignet sind, zur Entscheidung dieser Frage herangezogen zu werden, zu Gunsten dieser Formel, welche bekanntlich zuerst von Merck aufgestellt worden ist. Dem gegenüber standen die Untersuchungen von Hesse, welche ihn veranlassten für Papaverin die Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ anzunehmen, der sich auch Beckett und Wright und Claus und Huetlin angeschlossen haben. Ich habe schon seinerzeit meiner Ansicht Ausdruck gegeben, dass es „nöthig sei, von den dargestellten Körpern Elementaranalysen auszuführen, nachdem es mir unzureichend schien, sowie dies grösstentheils durch Hesse geschehen ist, nur Metall- oder Haloidbestimmungen zur Entscheidung der Frage zu benützen, wo die Differenzen gering sind, während sich im Kohlenstoffgehalte durchwegs eine Differenz von mehr wie Ein Procent ergibt.“ Es wurde ferner darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man Hesse's Analysen[2] des Platindoppelsalzes mit den unter Zugrundelegung des seither corrigirten Atomgewichtes des Platins berechneten theoretischen Percentzahlen der zwei fraglichen Formeln vergleicht, diese Analysen selbst, entschieden zur Formel mit 20 Kohlenstoff führen. Im Übrigen hatte ich häufig Gelegenheit darauf hinzuweisen, dass die von mir beobachteten Eigenschaften des Papaverins und seiner Derivate, in vollkommener Übereinstimmung stehen mit demjenigen, was hierüber durch Hesse und andere Forscher bekannt worden ist und ich kam schliesslich zu der Schlussfolgerung „dass ich mit Rücksicht darauf, die Möglichkeit für ausgeschlossen halte, es könne sich um zwei von einander in ihren Formeln um Ein Kohlenstoffatom sich unterscheidende einheitliche Körper handeln“.

---

[1] Siehe die folgende Abhandlung.

[2] Hesse hat nur Platinbestimmungen, keine Elementaranalysen mitgetheilt.

In dem zuletzt erschienenen Hefte des „Neuen Handwörterbuches der Chemie“ (Fehling—Hell) befindet sich nun der Artikel „Papaverin“, dessen Verfasser Hesse ist. Ich sehe mich genöthigt, mit Rücksicht auf die grosse Verbreitung dieses Werkes und wegen der grossen Autorität, welche der Verfasser des Aufsatzes mit Recht geniesst, zu dem Inhalte dieses Artikels Stellung zu nehmen. Hesse stellt es nämlich in demselben als Thatsache hin, dass es zwei von einander in ihrer Zusammensetzung verschiedene Alkaloide $C_{20}H_{21}NO_4$ und $C_{21}H_{21}NO_4$, gebe, von denen er Ersteres Papaverin, Letzteres Pseudopapaverin nennt, ohne dass für die Existenz des Letzteren bisher von ihm oder von anderer Seite, irgendwelche Thatsachen mitgetheilt worden wären. Hesse beschreibt die Darstellung des Papaverins und meint: „Ob das nun erhaltene Alkaloid, Papaverin, Pseudopapaverin oder ein Gemenge von beiden ist, darüber kann nur die weitere Untersuchung desselben entscheiden.“ Nach Hesse haben auch „im Übrigen (i. e. abgesehen von der Zusammensetzung) die beiden Alkaloide die gleichen oder fast die gleichen Eigenschaften.“ Es wäre sehr wünschenswerth gewesen, dass Hesse, bevor er ohne zwingenden Grund ein neues Alkaloid in die Literatur einführte, die Verschiedenheit in der Zusammensetzung wirklich auch mit Zahlenbelegen erwiesen hätte, ein Wunsch, der in Anbetracht der Übereinstimmung „im Übrigen“ und mit Rücksicht auf das reiche Materiale, welches ich in dieser Richtung geliefert habe, wohl gerechtfertigt erscheinen dürfte. Ja, die durch so hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Derivate des Papaverins hätten vielleicht, im Vergleiche mit den Formen der entsprechenden Derivate des, wie ich es bis zur Beibringung thatsächlicher Beweise vorläufig nennen will, „angeblichen Pseudopapaverins“ allein schon, genügend sichere Anhaltspunkte zur Entscheidung über Identität oder Verschiedenheit liefern können.

Über einige neue Salze des Papaverins.

Von stud. chem. **Rudolf Jahoda.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

Im Anschlusse an die Arbeit des Herrn Dr. G. Goldschmiedt[1], in welcher die Zusammensetzung des Papaverins endgiltig als der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ entsprechend festgestellt worden ist, habe ich es auf dessen Veranlassung unternommen, eine weitere Anzahl von Derivaten darzustellen und zu untersuchen.

Dabei war auch die eminente Krystallisationsfähigkeit der meisten in der citirten Abhandlung beschriebenen Substanzen mitbestimmend, da es für die krystallographische Untersuchung mit Hinblick der aus denselben etwa abzuleitenden theoretischen Betrachtungen von Werth sein musste, eine möglichst grosse Reihe von Derivaten einer und derselben Substanz studiren zu können.

Es wurden einige Salze organischer Säuren, Doppelsalze mit Zink, Cadmium und Quecksilber mit den Halogenen und schliesslich noch einige Halogenalkyladditionsproducte dargestellt. Sie wurden, ausschliesslich dieser letzteren, durch Vereinigung der alkoholischen oder weingeistigen Lösungen der Bestandtheile erhalten, die Alkyladditionsproducte durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre im Wasser- und Ölbad.

Als Ausgangsmaterial wurde ein Präparat verwendet, das allen Anforderungen des chemisch reinen Papaverins, betreffend

---

[1] Monatshefte für Chemie. Juli 1885.

die farblose schwefelsaure Lösung in der Kälte, sowie die Schmelztemperatur von 147° entsprach. Es war durch fünfmaliges Umkrystallisiren des sauren Oxalates des käuflichen Alkaloids aus heissem Wasser und der daraus gewonnenen reinen Base aus Alkohol gereinigt worden.

Es sei gleich an dieser Stelle erwähnt, dass die Resultate sämmtlicher Analysen für die alte, zuerst von Merck aufgestellte Formel des Papaverins mit 20 Kohlenstoffatomen sprechen, die gegenüber Hesse's Behauptung von Goldschmiedt wieder zu Ehren gebracht wurde.

Den Berechnungen sind die von Lothar Meyer und Seubert corrigirten Atomgewichte zu Grunde gelegt.

Die Krystallmessungen verdanke ich der besonderen Freundlichkeit des Herrn Heinrich Baron v. Foullon, Adjunct der k. k. geologischen Reichsanstalt, wofür ihm hier der wärmste Dank ausgesprochen sei.

Neutrales bernsteinsaures Papaverin fällt als blendend weisses Pulver aus sehr verdünntem Weingeist. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man grosse tafelförmige Krystalle. Das Salz schmilzt bei 171°, ist in heissem Wasser löslich.

Die Analyse ergab für 0·2696 Grm. Substanz 0·6512 Grm. Kohlensäure und 0·1460 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4)_2C_4H_6O_4$	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_4)_2C_4H_6O_4$
C...66·31	65·87	67·29
H... 6·04	6·02	5·86

(Die krystallographische Untersuchung des neutralen bernsteinsauren Papaverin ist dermalen nicht beendet und wird in einer weiteren Arbeit nachgetragen werden.)

Benzoësaures Papaverin bildet farblose, gut ausgebildete Krystalle von ziemlicher Grösse, wenn es sich sehr langsam

aus Alkohol ausscheidet; im anderen Falle ist deutlicher Geruch nach Benzoësäure wahrnehmbar und verschiedene Krystallformen lassen sich schon mit freiem Auge erkennen. Es schmilzt bei 145°, ist in Alkohol leicht löslich, nicht aber in Wasser.

0·3445 Grm. Substanz gaben 0·8905 Grm. Kohlensäure und 0·1952 Grm. Wasser.

Daraus in 100 Theilen:

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4C_7H_6O_2$	Gefunden	Berechnet $C_{21}H_{21}NO_4C_7H_6O_2$
C...70·27	70·49	71·01
H... 5·87	6·29	5·72

Krystallsystem: Triklin.

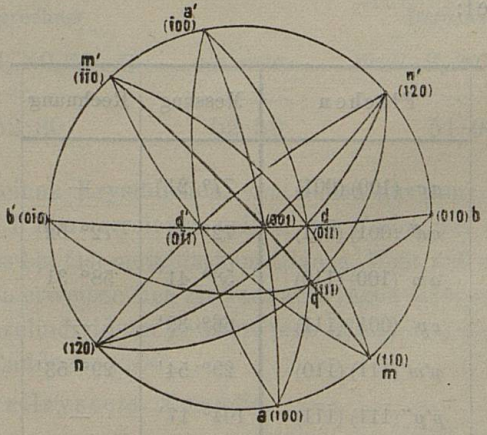
Axenverhältniss: $a:b:c=0·4591:1:0·6804$; $\xi=97°\,46'$, $\eta=95°\,27'$, $\zeta=99°\,2'$.

Formen: $a(100)\,b(010)\,c(001)\,m(110)\,n(1\bar{2}0)\,d(011)\,d'(0\bar{1}1)$ $p(111)$.

Winkel:

Flächen	Messung	Rechnung
ac (100)(001)	83° 11'	—
ap (100)(111)	49° 0'	48° 32'
pd (111)(011)	31° 4'	31° 13'
am (100)(110)	31° 4'	—
mb (110)(010)	49° 1'	—
bn' (010)($\bar{1}$20)	39° 35'	39° 30'
ad' (100)(0$\bar{1}$1)	c88° 30'	89° 1'

Flächen	Messung	Rechnung
bd (010)(011)	53° 21'	—
dc (011)(001)	27° 52'	—
cd' (001)(0$\bar{1}$1)	32° 21'	32° 18'
bp (010)(111)	57° 8'	56° 57'
mp (110)(111)	37° 33'	37° 31'
pc (111)(001)	42° 37°	42° 38'
md (110)(011)	63° 37'	63° 20'
md'(110)(0$\bar{1}$1)	100° 51'	101° 18'
$n'c$($\bar{1}$20)(001)	86° 28'	86° 40'
$n'd$($\bar{1}$20)(011)	65° 17'	65° 40'
$n'd'$($\bar{1}$20)(0$\bar{1}$1)	111° 39'	111° 18'
$n'p$ ($\bar{1}$20)(111)	87° 0	86° 56'



Von Interesse ist hier die Wiederholung gewisser Winkel, die nach den Messungsresultaten sehr nahe übereinstimmen, so: ab'(100)(0$\bar{1}$0) und $a'd$($\bar{1}$00)(011), am(100)(110) und dp(011)-(111), endlich mb(110)(010) und ap(100)(111). Man denkt

natürlich sofort an Zwillingsbildung; hievon ist jedoch an den, nach der *c* Axe kurz säulenförmigen Krystallen keine Andeutung wahrzunehmen.

Die drei Endflächen dominiren, alle anderen Formen treten als schmale Abstumpfungen auf.

Salicylsaures Papaverin scheidet sich aus Alkohol sehr leicht in prachtvollen grossen, scharf ausgebildeten Krystallen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°.

Die Verbrennung von 0·21875 Grm. Substanz ergab für Kohlensäure 0·5450 Grm. und Wasser 0·1185 Grm.

In 100 Theilen:

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4C_7H_6O_3$	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_4C_7H_6O_3$
C...67·85	67·93	68·69
H... 5·67	6·01	5·53

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a:b:c=1·1613:1:1·685$ $\eta=102°\ 39'$.

Formen: $a\,(100)\ c\,(001)\ m\,(110)\ p'\,(\bar{1}11)\ d'\,(\bar{2}01)$.

Winkel:

Flächen	Messung	Rechnung
ac (100) (001)	77° 21'	—
cd' (001) ($\bar{2}$01)	72° 44'	72° 52'
am (100) (110)	58° 41'	58° 31'
cp' (001) ($\bar{1}$11)	66° 39'	—
$p'm'$ ($\bar{1}$11) ($\bar{1}$10)	29° 54'	29° 53'
$p'p''$ ($\bar{1}$11) ($\bar{1}\bar{1}$1)	104° 17'	—
$p'a'$ ($\bar{1}$11) ($\bar{1}$00)	68° 29'	68° 16'
$p'd'$ ($\bar{1}$11) ($\bar{2}$01)	55° 46'	55° 36'
$m'd'$ ($\bar{1}$10) ($\bar{2}$01)	—	63° 14'

Die farblosen Kryställchen sind nach c (001) tafelförmig. Abwechselnd sind die Prismen etwas breiter und die Pyramiden sehr schmal oder die Pyramiden breit und die Prismen bilden Façeten. d' ($\bar{2}01$) tritt bei allen Kryställchen auf.

Beabsichtigt war es, neben der ortho-, auch die meta- und para-oxybenzoësaure Verbindung darzustellen, was jedoch nicht gelang. Es schieden sich anfangs Krystalle aus, die sich jedoch als reines Papaverin erwiesen. Die weitere Ausscheidung bestand aus wechselnden Gemengen beider Bestandtheile, wobei die Para-Verbindung besonderes Neigen zur Harzbildung zeigte.

Jodwasserstoffsaures Papaverindijodid. Diese schon von Anderson[1] und Jörgenson[2] dargestellte Verbindung wurde erhalten durch Fällung einer Lösung des Papaverinchlorhydrates mit einer Auflösung von Jod in Jodkalium. Aus Weingeist ist es leicht in guten Krystallen von sehr schön purpurrother Farbe zu erhalten.

Die Analyse ergab für 0·3075 Grm. Substanz 0·29618 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4HJ + J_2$	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_4HJ + J_2$
J...52·80	52·58	51·94

Die kleinen Kryställchen, von denen nur ganz wenige eine Länge von 1 Mm. erreichen zeigen die Farbe des rothen Blutlaugensalzes bei fast metallischem Glanze. Weit aus die Mehrzahl der Säulchen erweisen sich als Verwachsungen mehrer Individuen, bei den Einzelindividuen gewahrt man häufig eine tiefe Rinne an Stelle der Endfläche (100).

Krystallsystem: Monoklin.

Beobachtete Formen: c(001) m(110) vereinzelte Krystalle haben Andeutungen von a(100) und b(010).

---

[1] Journal für praktische Chemie 2. pag. 441.

[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. 94, pag. 235.

Winkel: Die angeführten Werthe sind nur genäherte, weshalb auf eine Ableitung von Elementen (so weit berechenbar) verzichtet wurde.

$m : m'$	(110) (1$\bar{1}$0)	70°30′	gemessen
$m : c$	(110) (001)	86°35′	gemessen
$a : c$	(100) (001)	85°49	berechnet.

Die Kryställchen zeigen auf den Prismenflächen stark schiefe Auslöschung und bedeutende Absorption.

Durch Schütteln des Papaverintrijodids in heisser alkoholischer Lösung mit Quecksilber erhält man ein Quecksilberjoddoppelsalz von der Formel $(C_{20}H_{21}NO_4HJ)_2HgJ_2$. Aus Alkohol krystallisirbar. Dem Lichte ausgesetzt scheiden sich kleine rothe Krystalle des Perjodids aus.

0·2138 Grm. Substanz liefern 0·2658 Grm. Kohlensäure, 0·0640 Grm. Wasser und 0·0286 Grm. Quecksilber.

In 100 Theilen:

Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4HJ)_2HgJ_2$	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_4HJ)_2HgJ_2$
C...34·58	33·90	35·69
H... 3·17	3·32	3·12
Hg..14·43	13·38	14·18

Bei den Doppelsalzen machte ich die Erfahrung, dass häufig nur bei Anwendung von absolutem Alkohol die Vereinigung der Bestandtheile in dem gewünschten molekularen Verhältnisse vor sich geht. Zur Analyse wurden die Doppelsalze, wenn auch nur im Wasser suspendirt, mit kohlensaurem Natron gekocht, der Niederschlag abfiltrirt und das Papaverin daraus mit kochendem Alkohol extrahirt. Die kohlensaure Verbindung vom Filter in eine Platinschale gespült und nach der üblichen Methode weiter bestimmt. Im Filtrate konnten die Halogene ausgefällt werden.

Papaverinchlorhydrat-Cadmiumchlorid. Scheidet sich aus Alkohol in kleinen, aber guten Krystallen aus, die sich

jedoch nach längerem Verbleiben in der Lösung trüben. Schmelzpunkt 176°.

0·8180 Grm. Substanz ergab 0·1100 Grm. Cadmiumoxyd,
0·4400 „ „ „ 0·2665 „ Chlorsilber,
0·3175 „ „ „ 0·6015 „ Kohlensäure
und 0·1620 „ Wasser.

In 100 Theilen:

Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4HCl)_2CdCl_2$	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_4HCl)_2CdCl_2$
Cd...11·98	11·77	11·68
Cl ...15·18	14·98	14·80
C....51·39	51·65	52·60
H.... 4·72	5·66	4·60

Krystallsystem: Tetragonal, isomorph mit Papaverinchlorhydrat-Zinkchlorid. [1]

Elemente: $a:a:c=1:1:0·6457$.

Formen: c (001) d (101) g (305) m (110) p (111).

Winkel:

Flächen	Messung	Rechnung
cd (001) (101)	32° 51'	—
cp (001) (111)	42° 28'	42° 24'
dp (101) (111)	28° 42'	28° 29'
dm (101) (110)	67° 17'	67° 28'
cg (001) (305)	21° 9'	21° 11'

[1] Bei der Angabe des Axenverhältnisses des Papaverinchlorhydrat-Zinkchloryd: Dr. G. Goldschmiedt: Untersuchungen über Papaverin. Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. II. Abth., Bd. XCII 1885, S. 108, ist aus Versehen 0·8421 angegeben worden. Es muss heissen 0·6404.

Die lichtgelben Kryställchen sind dünne Täfelchen nach c (001). g (305) wurde nur an einem Krystall beobachtet.

Um das Papaverinchlorhydrat-Zinkchlorid mit der analogen Cadmiumverbindung in Übereinstimmung zu bringen, ist es nöthig, ersteres um 45° zu drehen, so dass a (100) = = (110) wird. Hiedurch wird p (111) = (011). Es seien hier die Werthe nebeneinander gestellt mit der unten angegebenen Correctur.

Elemente:

Papaverinchlorhydrat-Zinkchlorid: $a:a:b = 1:1:0{\cdot}6404$,
„ Cadmiumchlorid: $= 1:1:0{\cdot}6457$.

Berechnete Winkel des Papaverinchlorhydrat-Zinkchlorid:		Cadmiumchlorid:	
cp (001) (101)	32° 38'	cd (001) (101)	32° 51'
ap (110) (101)	67° 40'	dm (101) (110)	67° 28'

Papaverinchlorhydrat-Cadmiumbromid. Bei Vereinigung der Bestandtheile fällt das Salz sofort als weisser Niederschlag heraus, der beim Trocknen ein seidenartig glänzendes Aussehen annimmt. Es beginnt bei 185° zu schmelzen.

0·4250 Grm. Substanz ergab 0·0520 Grm. Cadmiumoxyd und 0·2320 Grm. Chlorsilber.

Daraus in 100 Theilen:

Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4HCl)_2CdBr_2$	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_4HCl)_2CdBr_2$
Cd . . . 10·94	10·69	10·69
Br . . . 15·63	15·21	15·27
Cl . . . 6·93	6·75	6·77

Papaverinchlorhydrat-Cadmiumjodid, wie letzteres Salz dargestellt, demselben auch im Aussehen sehr ähnlich. Aus

Alkohol und Äther-Alkohol nur in sehr dünnen Blättchen von unregelmässiger Begrenzung zu erhalten. Es schmilzt bei 180°.

0·5610 Grm. Substanz gaben 0·0620 Grm. Cadmiumoxyd.

Daraus in 100 Theilen

Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4HCl)_2CdJ_2$	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_4HCl)_2CdJ_2$
Cd...10·02	9·67	9·81

Papaverinchlorhydrat-Zinkjodid fällt in dünnen Krystallblättchen aus Alkohol. Bei wiederholten Krystallisationsversuchen schieden sich die kleinen Blättchen in dichten Gruppen von regelmässiger quadratischer Begrenzung aus. In heissem Wasser ist es löslich. Dem Lichte ausgesetzt tritt eine Umsetzung ein, was sich durch Ausscheidung kleiner rother Kryställchen kundgibt.

Die Analyse von 0·4665 Grm. Substanz ergab 0·0330 Zinkoxyd.

0·2965 Grm. Substanz gaben 0·4855 Grm. Kohlensäure und 0·1220 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4HCl)_2ZnJ_2$	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_4HCl)_2ZnJ_2$
Zn... 6·07	5·68	5·95
C ...44·86	44·65	46·07
H ... 4·11	4·57	4·03

Papaverinjodamyl und Papaverinbromamyl. Die Bestandtheile wurden im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade 15 Stunden lang erhitzt; da die Einwirkung nur eine theilweise war, weitere 20 Stunden im Ölbade auf 110° erhitzt. Die Additionsproducte wurden in Wasser gelöst, durch Thierkohle ent-

färbt, hierauf wiederholt Krystallisationsversuche gemacht, die zu keinem Resultate führten. Der Rückstand blieb immer eine braune harzige Masse.

Papaverinäthylchlorid wurde aus dem Bromid erhalten, durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber. Es ist sowohl in Alkohol als auch in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich beim Abdunsten dieser Lösungsmittel in ziemlich guten rhombischen Krystallen aus.

Zur Constitution des Cinchonins.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von **Zd. H. Skraup.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie XXI.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

In einer soeben veröffentlichten Abhandlung der Herren Bischoff und Rach über Hydropyrocinchonsäure[1] stellen diese Chemiker Constitutionsformeln des Chinins beziehlich Cinchonins auf, die mit bekannten Thatsachen in Widerspruch stehen, noch mehr aber mit solchen, welche ich in den letzten Jahren gelegentlich Untersuchung der syrupösen Oxydationsproducte von Cinchonin, Chinin etc. kennen gelernt habe.

Dieser und der weitere Umstand dass meine Arbeit so weit vorgeschritten ist, dass ein vorläufiger Abschluss wenigstens in kurzer Zeit möglich ist, veranlasst mich in gedrängtester Weise die Resultate derselben zu veröffentlichen.

Im Cinchoninsyrup sind ausser verschiedenen bisher in keinerlei Weise völlig rein erhaltenen Substanzen enthalten:

1. Eine Säure der Zusammensetzung $C_8H_{13}NO_4$ die ebenso armorph ist, wie alle ihre Salze. Dieselbe ist einbasisch, enthält aber noch ein zweites durch Säureradikale vertretbares Wasserstoffatom. Ob dieselbe eine Oxysäure ist, kann nicht mit Sicherheit behauptet werden, da Manches dafür spricht, dass sie die Carbonsäure einer secundären sauerstoffhaltigen Base ist. Sie liefert mit Zinkstaub destillirt, reichlich Pyridin neben geringen Mengen einer höher siedenden Base, anscheinend Äthylpyridin.

2. Eine Base der Formel $C_9H_{17}NO_2$, die schwierig rein darzustellen ist, die aber ein prächtig krystallisirendes Chlorhydrat,

[1] Ann. Chem. 234, 54.

gut krystallisirte Platin- und Goldsalze liefert. Die Base nimmt, mit Jodmethyl behandelt, zwei Methylreste auf, gibt mit salpetrigsaurem Kali behandelt, ein Nitrosoproduct, ist also secundärer Natur. Oxyationsmittel, wie Chromsäure und Salpetersäure, greifen sehr schwierig an, ebenso schmelzendes Ätzkali, was für eine ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome sprechen könnte. Mit Zinkstaub destillirt gibt sie blos Äthylpyridin, und weder Pyridin noch Chinolin. Das Äthylpyridin ist identisch mit dem von Wischnegradsky, Weidel und Hazura sowie Anderen untersuchten.

3. Eine Base der Formel C_9H_7NO die identisch mit dem Kynurin von Schmideberg und Kretschy und wahrscheinlich auch secundärer Natur ist.

4. Ein gleichfalls basisches amorphes Product, dessen Analysen am besten für die Formel $C_{13}H_{13}NO_2$ passen, dass ein Chinolinderivat und, wie ich vermuthe, durch Zerstörung des bisher fast noch unbekannten Theiles des Cinchoninmoleküls entstanden ist.

Nach Ablauf der Ferien werde ich über diese Beobachtungen eingehend berichten.

Notiz über die *m*-Chinolinbenzcarbonsäure.

Von **Zd. H. Skraup** und **Ph. Brunner.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie XX.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

Einige Zeit nach Veröffentlichung unserer Untersuchung[1] über die siebente Chinolincarbonsäure die wir als Metaderivat erkannt haben erschien eine Arbeit von M. Tortelli[2], nach welcher dieser Forscher unabhängig von uns dieselbe Säure vermittelst der Glycerinreaction aus α-Amidophtalsäure erhalten hat, welche Synthese ein neuerlicher Beweis der von uns auf anderem Wege entschiedenen Constitution der Säure ist.

Herr Tortelli hatte die Güte, uns auf seine Untersuchung durch Zumittlung eines Abdruckes derselben aufmerksam zu machen, wofür wir ihm bestens danken.

Wir haben noch eine dritte Bildungsweise der neuen Säure aufgefunden, die allerdings als Darstellungsmethode nicht anwendbar, aber von einem gewissen theoretischen Interesse ist.

Die Metachinolinbenzcarbonsäure entsteht neben der Anachinolinbenzcarbonsäure aus Metaamidobenzoesäure bei der Glycerinsynthese, aber in ausserordentlich, kleiner Menge, so dass das Fehlschlagen der früheren einschlägigen Versuche von Schlosser und Skraup[3] leicht erklärbar ist. Sie sammelt sich beim Auskochen der rohen Carbonsäure mit Wasser und Essigsäure oder Ausfällen derselben aus kalischer und salzsaurer Lösung in den Mutterlaugen und Filtraten an und kann schliess-

---

1 Diese Monatshefte 1886, Aprilheft.

2 Rendiconti d. Acad. d. Lincei 1886, 523.

3 Diese Monatshefte 1881, 521.

lich mit Hilfe des charakteristischen Kupfersalzes leicht erkannt und von den letzten Resten der Ana-Säure befreit werden. Die erhaltene Säure ist zwar nicht analysirt worden, sie besass aber alle an anderer Stelle angegebenen Eigenschaften und zeigte auch den Schmelzpunkt 247.

Während also *m*-Amidotoluol bei der Glycerinreaction vorwiegend ein Chinolinderivat der *m*-Reihe, und jenes der ana-Reihe nur untergeordnet liefert, verhält sich die *m*-Amidobenzoesäure gerade umgekehrt. Ist es gerade nicht überraschend, dass bei solchen Synthesen substituirende Gruppen bei gleicher Stellung je nach ihrer chemischen Natur von verschiedenem Einfluss sind, so ist die Erkennung desselben doch von einigem Interesse.

Über Wasserstoffentziehung mittelst Benzoylsuperoxyd.[1]

Von **E. Lippmann.**

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium von E. Lippmann.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

Wenn eine Anlagerung von Sauerstoff an eine chemische Verbindung stattfindet, so nennen wir diesen Vorgang Oxydation. Aber auch Entziehung von Wasserstoff, Ersetzung desselben durch Sauerstoff und Bildung kohlenstoffärmerer Verbindungen, alle diese Veränderungen des Moleküls, welche oft von Abgabe von CO_2 begleitet sind, kennzeichnen Oxydationsvorgänge. So gehen z. B. die Alkohole der Fettreihe unter Verlust von 2H in die entsprechenden Aldehyde über und diese verbinden sich direkt mit Sauerstoff zu Fettsäuren. Bei den Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe wird gewöhnlich die Alkylgruppe in eine Carboxylgruppe umgesetzt, so z. B. entsteht aus Toluol, mittelst verdünnter Salpetersäure und Chromsäuregemisch, Benzoesäure, die isomeren Xytole werden in die entsprechenden Phtalsäuren überführt. Die Wahl des Oxydationsmittels ist oft von ausschlaggebender Bedeutung, so wird Metaxylol von verdünntem NO_3H nicht angegriffen, dagegen von Chromsäuregemisch zu Isophtalsäure oxydirt, während Paraxylol von ersterem Reagens in Paratoluylsäure und durch letzteres in Terephtalsäure umgewandelt wird.

Directe Abspaltung von Wasserstoff ist bei Körpern der aromatischen Reihe auf nasssem Wege bisher nicht gelungen, wohl aber auf trockenem. Leitet man Benzoldämpfe durch ein glühendes Rohr, so bildet sich unter Abspaltung von Wasserstoff Diphenyl[2]. Werden Benzol-, Toluol-, Benzyltoluoldämpfe über

[1] Nachfolgende Arbeit wurde mit Herrn A. Sonnenschein begonnen, mit Herrn F. Fleissner zu Ende geführt.

[2] Berthelot, Schultz, Ber. 9.

glühendes Bleioxyd geführt, so entstehen unter Wasserbildung Diphenyl, Stilben, Anthracen.[1] Ähnlich wird durch Überleiten eines Gemenges von Naphtalin mit $SnCl_4$ oder $SbCl_3$-Dämpfen durch ein glühendes Rohr Dinaphtyl gebildet.[2] Auch auf indirectem Wege wird das angestrebte Ziel erreicht. Durch entsprechende Bromirung werden Benzol, Toluol etc. in Monobromsubstitutionsproducte überführt, wo dann durch Behandlung mit Natrium die wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe Diphenyl, Ditolyl resp. Dibenzyl etc. gewonnen werden können.

Da, wie aus dem Vorhergehenden folgt, eine Wasserstoffentziehung bei niedrigen Temperaturen meines Wissens nicht ausgeführt worden, so schien es interessant, das Verhalten von Benzol und seiner Homologen gegen Benzoylhyperoxyd[3] kennen zu lernen. Benzol wird weder in der Kälte noch in der Siedhitze von dem Hyperoxyd angegriffen; dasselbe löst sich in dem Kohlenwasserstoff und krystallisirt unverändert aus. Erhitzt man jedoch eine Benzollösung des Superoxyds im zugeschmolzenen Rohr bei 100—140° C., so färbt sich der Röhreninhalt nach 1—2 Stunden gelb. Beim Aufblasen des Rohres entweicht CO_2, welche man durch ein Natronkalkrohr absorbiren liess. Sämmtliches Superoxyd wird umgesetzt, wenn man hinreichend lange und hoch (140° C.) erhitzt hat. 0·6615 Grm. gaben 0·115 Grm. $CO_2 = 17·4\%$ CO_2, während die Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\Big\rangle O_2 = CO_2 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix}\Big\rangle O$$

$18·2\%$ CO_2 verlangt. Diese Zahl befindet sich in Übereinstimmung mit der Angabe von Brodie[4], der die Zersetzungsproducte des Benzoylhyperoxyds mit Sand gemengt, untersuchte. Indessen ist der Rückstand, wie auch Brodie bereits vermuthete, nicht einheitlicher Natur, wie Folgendes zeigt. Nachdem das Benzol abdestillirt,[5]

[1] Behr van Dorp., Ber. 6.

[2] Smith, Ber. 9.

[3] Durch Zufügen von Wasser zum Benzoylchlorid und nachherigem Zusatz von Baryumsuperoxydhydrat steigt die Ausbeute von Superoxyd von 50 auf 65% (Sonnenschein).

[4] Poggend. Ann. 1864.

[5] Wir beschickten zu diesem Zwecke 10 Röhren à 5 Grm. Superoxyd und Überschuss von Benzol, die auf 140° C. erhitzt wurden.

zeigte der Kolbeninhalt harzartige Beschaffenheit. Es bleibt ein braunes, zähes Harz mit Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid und etwas Diphenyl gemengt zurück. Man kocht einige Zeit mit verdünnter Natronlauge, bis die Lösung eine dauernde alkalische Reaction zeigt und destillirt das Diphenyl mit Wasserdampf. Es wurden leicht auf diese Weise blätterige Krystallmassen erhalten, die aus Alkohol umkrystallisirt, bei 71° C. schmolzen. Siedepunkt (i. D.) war 250° C.; mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung oxydirt erhielten wir Benzoësäure, womit Diphenyl wohl charakterisirt ist.

0·1398 Grm. gaben im Luftstrom verbrannt 0·4785 Grm. CO_2 und 0·0856 Grm. H_2O

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}$
C	93·34	93·5
H	6·94	6·49

Die Dampfdichte des Diphenyls wurde nach der Verdrängungsmethode von V. Meyer im Diphenylamindampf ausgeführt.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}$
5·65	5·34

Die Ausbeute an Diphenyl betrug 5—6% der theoretischen. Schon aus diesem Umstande konnte man den Schluss ziehen, dass, wenn überhaupt eine Oxydation vor sich gegangen, nur ein geringer Theil des Benzols oxydirt worden ist. Nachfolgender Versuch zeigte das Irrige selbst dieser Annahme. Trockenes Benzoylsuperoxyd mit ausgeglühtem Quarzsand gemengt, wurde langsam in ein erhitztes Rohr eingetragen, wobei vollständige ruhige Zersetzung stattfindet. Der Röhreninhalt wird mit Äther extrahirt, der Rückstand mit verdünnter Lauge gekocht und schliesslich mit Wasserdampf destillirt. Wir erhielten auf diese Weise dieselben blätterigen, bei 71°C. schmelzenden, bei 250°C. siedenden Krystallaggregate des Diphenyls. Das Diphenyl ist also ein regelmässig entstehendes Zersetzungsproduct des Benzoylsuperoxyds in der Wärme. Ein kleiner Theil der Substanz zerfällt nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\rangle O_2 = C_{12}H_{10} + 2CO_2.$$

Das Benzol wird also nicht oxydirt, bei An- oder Abwesenheit dieser Verbindung entsteht immer Diphenyl. Da weder Brodie noch wir die Zusammensetzung des zurückbleibenden Harzes festgestellt haben, so bleibt die Gleichung, nach welcher die Zersetzung des Superoxyds in der Wärme vor sich geht unbestimmt.

Oxydation des Toluols.

Das zu diesen Versuchen dienende Toluol zeigte den constanten Siedepunkt von 110° C. und war ein reines Präparat. 250 Grm. wurden in einem Kolben auf dem Wasserbad erhitzt und zu dieser Flüssigkeit langsam 100 Grm. Hyperoxyd eingetragen. Hierbei entweicht CO_2, und zwar 9—9·5%, also beträchtlich weniger, als beim Erhitzen des Superoxyds für sich.

Nach drei Stunden ist die Operation beendigt, da sich beim Erkalten des Toluols nichts mehr ausscheidet. Man destillirt dieses ab, kocht den breiigen Rückstand mit Natronlauge bei aufsteigendem Kühler, schüttelt mit Äther aus, verdunstet diesen und destillirt den hierbei erhaltenen Rückstand mit Wasserdampf, bis keine ölige Tropfen übergehen, was zwei bis drei Tage währt, da der Kohlenwasserstoff von dem Harze hartnäckig zurückgehalten wird. Das Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt und destillirt. Hierbei steigt das Thermometer rasch auf 200° C., man fügt Natrium zum Kolbeninhalt und destillirt, wiederholt diese Operation viermal, bis der Kohlenwasserstoff keinen harzigen Rückstand hinterlässt. Zwischen 258—62° C. geht der grösste Theil der Flüssigkeit nach oftmaligen Fractioniren über. Dieselbe ist dann analysenrein, zeigt Lichtbrechungsvermögen, aromatischen Geruch und ein specifisches Gewicht von 1·0032 bei 18° C.

I. 0·144 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4912 Grm. CO_2 und 0·0854 Grm. H_2O.

II. 0·1398 Grm. gaben 0·478 Grm. CO_2 und 0·0834 Grm. H_2O.

	Gefunden		Berechnet für	Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_{12}$	$C_{14}H_{14}$
C	93·03	93·24	93·33	92·3
H	6·65	6·63	6·67	7·7

Dampfdichte. 0·128 Grm. Substanz verdrängten bei 10° C. und 752 Mm. Barometerstand 17·5 CC. Luft. Hieraus berechnet sich die Dampfdichte:

	Theorie für $C_{14}H_{12}$
D....6·0	6·2

Das Toluol wird also nach folgender Gleichung oxydirt:

$$2C_7H_8 + 2\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\!\!>O_2 = 2H_2O + C_{14}H_{12} + 2\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\!\!>O.$$

Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{14}H_{12}$ sind mehrere bekannt. z. B. $\begin{matrix}C_6H_5—CH\\ \|\\C_6H_5—CH\end{matrix}$ Stilben und $(C_6H_5)_2C=CH_2$ Diphenyläthylen; mit beiden Substanzen ist unsere Verbindung nur isomer. Da unser Kohlenwasserstoff sich weder mit Brom noch mit Chlor verbindet, so ist es unstatthaft, in seiner Formel eine doppelte Bindung anzunehmen, wesshalb auch die Formel $\begin{matrix}C_6H_5—C=C_6H_4\\ \quad\quad\quad\

mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Nach zwei Tagen war noch eine erhebliche Menge des Kohlenwasserstoffes unverändert zurückgeblieben, es wurden noch 20 Theile Kaliumbichromat und 27 Theile Schwefelsäure zugefügt und noch 12 Stunden gekocht, bis die Menge unveränderter Substanz geringfügig war. Der Kolbeninhalt hatte schön grüne Farbe angenommen, während grosse Mengen von CO_2 entwichen. Schliesslich wurde der unverändert gebliebene Kohlenwasserstoff durch Destillation mit Wasserdampf wieder gewonnen. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit hatten sich grüne, bröcklige, amorphe Massen abgeschieden, deren Menge jedoch gering war. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wurde das Chromoxyd gefällt und die Säure an Natron gebunden. Als die alkalische Lösung angesäuert, erhielt man die Säure in kleinen Nädelchen, welche in kochendem Wasser schwer löslich waren, und auf diese Weise durch Auskochen von der sie begleitenten Benzoësäure leicht getrennt werden konnten. Sie schmolzen nicht, sondern verkohlten gegen 250° C. Ihr Silbersalz war weiss, käsig, lichtbeständig, in Wasser schwer löslich. Die Analyse dieser Säure, sowie ihres Silbersalzes erwiesen, dass die Substanz noch nicht in reinem Zustand erhalten worden war, leider war die Menge der so erhaltenen Säure so geringfügig, dass an weitere Reinigung nicht zu denken war. In der Mutterlauge konnten nun leicht grosse Mengen Benzoësäure durch den Schmelzpunkt 120—21°C., sowie durch die Elementaranalyse nachgewiesen werden.

Oxydation des Xylols.

Das zu unseren Versuchen dienende Metaxylol war von Kahlbaum bezogen und zeigte den constanten Siedepunkt 140—41° C. (uncorr.). Es wurde am Wasserbade erwärmt und die entsprechende Menge Hyperoxyd langsam eingetragen und dafür gesorgt, dass stets ein grosser Überschuss Xylol vorhanden war. Die Zersetzung erfolgt lebhaft ebenfalls unter CO_2-Entwicklung. Arbeitet man mit 200 Grm. Superoxyd, so ist die Einwirkung nach fünf Stunden vollendet. Die Flüssigkeit hat sich mittlerweile gelblich gefärbt und lässt beim Erkalten kein Superoxyd ausscheiden. Das Xylol wird abdestillirt, bei dieser

Destillation gehen auch grössere Wassermengen über, die, da die verwendeten Producte in vollkommen getrocknetem Zustande verwendet wurden, bei der Einwirkung selbst entstehen mussten. Schliesslich scheidet sich im Kolbenrückstand Harz, gemengt mit Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid und Kohlenwasserstoff, aus. Dieses Gemenge wird genau wie oben angegeben, mit verdünnter Lauge gekocht und schliesslich mit Wasserdampf destillirt. Die Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff ist eine bei weitem geringere, als jene bei der Oxydation des Toluols. Das noch Wasser, überschüssiges Xylol und den neuen Kohlenwasserstoff enthaltende Destillat wird mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und der ätherische Auszug gut getrocknet. Bei der Destillation steigt das Thermometer rasch über 200° C., der Kolbeninhalt wird vier- bis fünfmal über Natrium rectificirt. Trotz dieser Vorsichtsmassregel enthält der so erhaltene Kohlenwasserstoff, wie die Analyse zeigte, noch 2% Sauerstoff. Um diesen zu entfernen, wurde der Kohlenwasserstoff wiederholt stundenlang über Natrium bei aufsteigenden Kühlen digerirt. Hierbei schieden sich schwarze, harzartige Massen aus, die das geschmolzene Natrium umhüllten. Schliesslich wurde der bei 260—70° C. siedende Antheil isolirt und als analysenrein gefunden.

I. 0·1131 Grm. gaben 0·3819 Grm. CO_2 und 0·0782 Grm. H_2O.

II. 0·1051 Grm. gaben 0·3540 Grm. CO_2 und 0·0732 Grm. H_2O.

III. 0·1383 Grm.[1] gaben 0·4665 Grm. CO_2 und 0·0951 Grm. H_2O.

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_{16}H_{16}$	$C_{16}H_{18}$
C	92·09	91·9	91·98	92·3	91·43
H	7·68	7·75	7·64	7·7	8·57

$$2C_8H_{10} + 2\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\Big\rangle O_2 = 2\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\Big\rangle O + 2H_2O + C_{16}H_{16}$$

[1] Diese Analyse rührt von Material anderer Darstellung her.

Diese Formel wurde auch durch die Dampfdichte bestätigt. Dieselbe wurde nach dem Verdrängungsverfahren von V. Meyer im Diphenylamindampf ausgeführt.

0·1439 Grm. Substanz verdrängten bei 18° C. und 750·5 Mm. Barometerstand 17·4 CC. Luft.

Daraus berechnet sich die Dampfschichte:

		Theorie für $C_{16}H_{16}$
D....	7·1	7·2

Da dieser Kohlenwasserstoff 4H ärmer als Dixylyl, isomer mit den bekannten Ditolyläthylen und Dimelhylstilben ist, so schlagen wir vor, ihn Dixylylen zu nennen. Er bildet ein lichtbrechendes Liquidum, leichter denn Wasser, seine Dichte war bei 22° C. 0·9984.

Da die Ausbeute dieser Substanz bei weitem spärlicher war, als jene des Benzylidenphenylenmethans, so konnten wir wegen Mangel an Kohlenwasserstoff weder seine Oxydation ausführen, noch weitere Derivate darstellen und in Folge dessen auch keinen Einblick in seine Struktur gewinnen.

Über die Elektrolyse organischer Substanzen.

Von **J. Habermann.**

II. Abhandlung.

(Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

In der Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe vom 14. April 1880 habe ich eine Abhandlung „Über die Elektrolyse organischer Substanzen in wässeriger Lösung" vorgelegt, welche in dem LXXXI. Bande der Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie erschienen ist.

In dieser Publication sind das Programm für in Aussicht genommene Untersuchungen, sowie die Resultate vorläufiger Versuche niedergelegt, welche sich auf die Zersetzung von wässerigen Lösungen des Kaliumacetates durch den galvanischen Strom unter Einhaltung eines eigenthümlichen elektrolytischen Verfahrens beziehen. Die Aufgabe, welche ich mir in jener ersten Abhandlung gestellt habe, ist: in erster Reihe den Einfluss des Lösungsmittels auf den Verlauf der Elektrolyse zu studiren, um sodann, wenn möglich, an der Hand der gemachten Wahrnehmungen einige der Anschauungen zu prüfen, welche im Laufe der Zeit über den Zusammenhang der bei der Elektrolyse organischer Substanzen beobachteten Erscheinungen entwickelt wurden.

An der Lösung dieses Problems habe ich seither mit mehrfachen Unterbrechungen gearbeitet und die in der ersten Abhandlung mitgetheilten Wahrnehmungen dadurch zu controliren versucht, dass ich das dort beschriebene Verfahren auf verschiedene andere, im Wasser gelöste Substanzen ausdehnte. Über die hiebei erzielten Resultate, welche sich auf Ammoniumacetat, Phenolnatrium, Pikrinsäure und Natriumpikrat beziehen, hoffe ich demnächst berichten zu können.

Heute will ich Beobachtungen mittheilen, welche sich auf eine als Lösungsmittel vielfach verwendete Substanz, den Äthylalkohol und einige seiner Homologen, erstrecken, deren elektrolytisches Verhalten ich unter Einhaltung verschiedener Versuchsbedingungen studirt habe.

Über diesen Gegenstand liegen aus einer früheren Periode der organischen Chemie Untersuchungen von O. Connel, Lüdersdorff, Döbereiner und Anderen vor, während darauf bezügliche Arbeiten aus der neueren Zeit gänzlich fehlen.

Von den vorstehend genannten Arbeiten muss ich diejenigen O. Connel's, welche in den Jahren 1835 und 1842 erschienen sind,[1] besonders erwähnen, weil seine Experimente sowohl in der Grundlage, wie auch in den Resultaten mehrfach grosse Übereinstimmung mit denjenigen zeigen, die ich selbst ausgeführt habe und in der Folge beschreiben will.

O. Connel verwendete bei seinen Versuchen über gebrannten Kalk entwässerten Alkohol (spec. Gew. 0·7928 bei 62·5° F.), sowie solchen vom spec. Gew. 0·802 und zwar für sich, sowie mit Zusätzen von kleinen Quantitäten von Ätzkali, Chlorcalcium, Borsäure etc. Nicht unerwähnt darf bleiben, dass von ihm bei den Schlussexperimenten das Kalium in Metallform dem mit gebranntem Kalk entwässerten Alkohol einverleibt wurde.

Die von O. Connel mitgetheilten Beobachtungen lassen sich dahin zusammenfassen, dass sich aus dem absoluten Alkohol unter der Einwirkung kräftiger, galvanischer Ströme am negativen Pole Wasserstoff entwickelt, während sich am positiven Pole in der Regel keine Gasentwicklung zeigt; dass die galvanische Einwirkung bedeutend gekräftigt wird, wenn der Alkohol kleine Mengen an Kali enthält; dass schon ein Kalizusatz von $^1/_{10000}$ entschiedenen Einfluss äussert, dass der Alkohol einen besonderen ätherischen Geruch und bei Kalizusatz eine röthliche Farbe annimmt und sich aus der so veränderten Lösung eine gelbe, harzige Substanz abscheiden lässt. Ähnliches beobachtete O. Connel bei Zusatz von Jodkalium, Chlorcalcium etc. und die

---

[1] Journ. f. pr. Ch. 5. 168 u. Bd. 25, 275.

Wahrnehmungen über die Wirkung des galvanischen Stromes auf die gelösten Substanzen (Kali, Chlorcalcium, Jodkalium etc.) veranlassen ihn, das folgende Gesetz auszusprechen: „Wenn Auflösungen von primären Verbindungen in Wasser oder Flüssigkeiten, wie Alkohol und Holzgeist, zu deren Bestandtheilen das Wasser als solches gehört, einer Volta'schen Einwirkung ausgesetzt werden, so wird das Aufgelöste nicht direct von dem Strome zersetzt, sondern blos das im Lösungsmittel enthaltene Wasser."

Zum besseren Verständniss dieses Gesetzes glaube ich daran erinnern zu dürfen, dass nach der Auffassung Connel's, welche der Auffassung seiner Zeit völlig entspricht, der Alkohol, wie die anderen Oxydhydrate, das Wasser fertig gebildet enthält. Es geht dies aus dem Schlusssatze seiner ersten Abhandlung mit ausserordentlicher Schärfe hervor, denn er sagt: „Es scheint mir, als könnte man vernünftigerweise nicht länger daran zweifeln, dass die vorstehenden Untersuchungen einen Experimentalbeweis von der Gegenwart des Wassers als eines Bestandtheiles in absolutem Alkohol und seiner Abwesenheit im Äther darbieten."

Unsere heutigen Kenntnisse erlauben uns nicht, dieser Ansicht beizustimmen und mit Rücksicht hierauf wird es nicht gewagt sein zu sagen, dass die Untersuchungen Connel's allein schon den Beweis dafür erbringen, dass die Auffassung unrichtig ist, dass in Lösungen das Wasser stets allein directe Zersetzung erfährt und dass in Lösungen alle anderen Veränderungen Folgewirkungen sind.

In dem Folgenden werde ich das Unhaltbare dieser Anschauungen darthun und den experimentellen Nachweis dafür erbringen, dass in Lösungen nicht allein das Wasser, sondern auch andere Flüssigkeiten, die als Lösungsmittel erscheinen, sowie das Gelöste selbst durch den galvanischen Strom unmittelbar Zersetzung erleiden.

Die Mittheilungen, welche ich in diesem Sinne heute zu machen gedenke, beziehen sich erstens auf den Äthylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure, respective von Natrium und zweitens auf Lösungen von essigsaurem Kali in Methylalkohol, Äthylalkohol, Propyl- und Butylalkohol.

Bevor ich zur Besprechung der einzelnen Versuche und Beobachtungen übergehe, sei es mir gestattet, Einiges über die Hilfsmittel zu sagen, welche mir bei meinen Studien zur Verfügung standen.

Zur Erzeugung des galvanischen Stromes konnte ich benützen:

1. Eine Noë'sche Thermosäule von 120 Thermoelementen.
2. Eine Smee'sche Tauchbatterie von 16 grossen Elementen.
3. Eine dynamo-elektrische Maschine, welche durch eine einpferdige Gaskraftmaschine betrieben wird.

Um Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Leistungsfähigkeit dieser Apparate zu bieten, führe ich an, dass man mit Hilfe der stark benützten Thermosäule auch heute noch in einer mit zehnfach verdünnter Schwefelsäure beschickten Bunsen'schen Zersetzungszelle (Bunsen, gasometrische Methoden, 2. Aufl. S. 77) in der Minute 8·5 CC. Knallgass zu entwickeln vermag, während die Smee'sche Batterie nach mehrtägigem Gebrauch 40 CC. und die dynamo-elektrische Maschine 128 CC. Knallgas in derselben Zeit liefert.

Zur Zersetzung habe ich die elektrolytischen Apparate von A. W. Hofmann, Bunsen etc. theils in ihrer ursprünglichen Form, theils in mannigfacher Nachbildung verwendet. Neben der Hofmann'schen Zersetzungszelle, die wegen ihres grossen Widerstandes nur zur Verwendung kam, wenn die gasförmigen Zersetzungsproducte getrennt aufgefangen werden sollten, habe ich hauptsächlich die Bunsen'sche Vorrichtung in den gewöhnlichen Dimensionen und zwei Nachbildungen derselben mit Platinplatten von 3 Ctm. Breite und 6 Ctm. Länge und 5 Ctm. Breite und 13 Ctm. Länge benützt.

In Bezug auf die in Verwendung gezogenen Materialien will ich sagen, dass der Äthylalkohol aus käuflichem absoluten Alkohol stets nach der Methode von Erlenmeyer, also mittelst gebranntem Kalk dargestellt wurde, während von den anderen Alkoholen Producte in Gebrauch genommen wurden, die von der Firma H. Trommsdorf bezogen und durch einmaliges fractionirtes Destilliren gereinigt worden waren. Die Erfahrung hatte diese Reinigung als völlig ausreichend erwiesen.

Das in Verwendung gebrachte essigsaure Kali war Kalium aceticum purissimum, welches, bevor es mit den Lösungsmitteln in Berührung kam, durch andauerndes Erhitzen bis 140° oder auch bis zum Schmelzen entwässert worden war.

Das Natrium kam in blanken, mit absolutem Alkohol gewaschenen Metallstücken zur Anwendung, während von Säuren ausschliesslich die chemisch reine Schwefelsäure des Handels gebraucht wurde.

Zur Herstellung der Auflösungen wurde, wenigstens bei den grundlegenden Versuchen mit Kaliumacetat und Äthylalkohol, ein Apparat benützt, welcher es ermöglichte, das vollständig entwässerte Lösungsmittel mit der zu lösenden, völlig wasserfreien Substanz in Berührung zu bringen und die gesättigte Lösung in die Zersetzungszelle zu schaffen, ohne der feuchten Luft den Zutritt zu gestatten. Ich komme auf diesen, aus den gewöhnlichen Hilfsmitteln des chemischen Laboratoriums zusammengestellten Apparat bei Besprechung der betreffenden Versuche zurück.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen sei es mir gestattet, auf die einzelnen Versuche einzugehen.

A. Äthylalkohol und Schwefelsäure.

Versuch 1. 90 CC. Äthylalkohol wurden allmälig unter guter Kühlung mit 10 CC. Schwefelsäure versetzt und auf die farblose Flüssigkeit, nachdem sie die Zimmertemperatur vollständig angenommen hatte, in dem Hofmann'schen elektrolytischen Apparat der, mittelst der Smee'schen Batterie, erzeugte Strom zur Einwirkung gebracht.

Die Dauer der Einwirkung betrug ohne Unterbrechung sechs Tage. Schon vom ersten Augenblick an entwickelte sich am negativen Pol ein farbloses Glas in nicht sehr reichlicher Menge, während an der positiven Elektrode erst gegen das Ende des Versuches eine kaum spurenweise Gasentwicklung wahrgenommen werden konnte. Gleichzeitig fand eine sehr deutlich wahrnehmbare Senkung des Flüssigkeitsspiegels in dem, den positiven Pol tragenden Rohrschenkel und eine Hebung an der anderen Elektrode statt, obwohl die Hähne beider Schenkel während der

ganzen Dauer des Versuches geöffnet blieben. Bei einem ähnlichen Versuche in einer gewöhnlichen U-förmigen Röhre konnte der Niveauunterschied auf 16 Ctm. gesteigert werden.

Die Flüssigkeit färbt sich am positiven Pole allmälig braun, und es kann ein Abfliessen derselben von diesem nach den tieferen Theilen des Apparates deutlich wahrgenommen werden. Bei fortdauernder Einwirkung des Stromes wird die specifisch schwerere Flüssigkeit ganz schwarz und sondert beim Verdünnen mit Wasser nicht unerhebliche Mengen eines dunkelbraunen, in Alkohol wieder löslichen Harzes ab, welches wenigstens zum Theile in Äther mit braungelber Farbe löslich ist. Das über Wasser wiederholt aufgefangene Gas ist farblos und mit farbloser Flamme brennbar.

Versuch 2. 200 CC. wasserfreien Alkohols wurden mit 10 CC. Schwefelsäure unter Einhaltung der beim ersten Versuche angegebenen Verhältnisse gemischt und die Flüssigkeit in einer aus einer sehr weiten Glasröhre bestehenden, lothrecht gestellten Zersetzungszelle, deren Elektroden aus gewelltem Platinblech bestanden und über einander angeordnet waren, der Einwirkung eines mit acht Smee'schen Elementen erzeugten Stromes ausgesetzt. Hiebei bildete die tiefer liegende Elektrode die positive. An derselben kann, wenigstens so lange die Flüssigkeit farblos erscheint, keinerlei Gasentwicklung wahrgenommen werden, während sich an der negativen Elektrode von allem Anfang an ein farbloses Gas in reichlicher Menge entwickelt, welches über Wasser aufgefangen und angezündet mit nichtleuchtender Flamme brennt, und dessen Menge in der vierten Stunde der Versuchszeit 30 CC. betrug. Die Gasentwickelung wurde allmälig schwächer, so dass in den zweiten 24 Stunden nur noch 100 CC. Gas erhalten wurden. Nachdem hierauf noch die anderen acht Elemente der Batterie herangezogen wurden, entwickelten sich in der ersten Stunde nahe an 50 und in den folgenden drei Stunden weitere 100 CC. Gas. Auch bei dieser Anordnung des Versuches konnte eine Entmischung der Flüssigkeit nach verschiedener Dichte und Färbung des am positiven Pole angesammelten schweren Antheiles wahrgenommen werden. Die Färbung trat indessen erheblich später ein und war viel weniger intensiv. Neben dem weingeistigen, kann schon deutlich der Aldehydgeruch wahrgenommen werden.

Die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und aus einem Kochkolben mit aufgesetzter Fractionirungsröhre destillirt, liefert ein farbloses Destillat, dessen erste Antheile sehr intensiv nach Aldehyd riechen und mit ammoniakalischer Silberlösung die Aldehydreaction kräftig zeigen.

In den späteren Antheilen des Destillates macht sich der Geruch nach Essigäther bemerkbar, während in dem mehr als zwei Drittel des ursprünglichen Flüssigkeitsvolumens betragenden Destillationsrückstand ausser einer kleinen Menge harziger Flocken Äthylschwefelsäure nachgewiesen werden konnte.

Versuch 3. 50 CC. Alkohol wurden mit 3 CC. Schwefelsäure gemischt und das in der Bunsen'schen Zersetzungszelle mittelst der Smee'schen Batterie entwickelte Gas in geeigneten Vorrichtungen mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und in einem Wägekölbchen, dessen Mündung nach abwärts gerichtet und durch einen zweimal durchbohrten Pfropf geschlossen war, aufgefangen.

In den zwei Bohrungen des Pfropfes waren das tief in das Innere des Kölbchens ragende Gaszuleitungsrohr und das über dem Pfropf abbrechende Gasableitungsröhrchen dicht eingefügt. Das letztere Röhrchen war gegen die äussere Luft durch Schwefelsäure hydraulisch abgesperrt. Durch vielstündiges Durchleiten des elektrolytisch entwickelten Gases wurde die Luft aus dem Kölbchen verdrängt, die Dichte des Gases durch Wägung bestimmt, hierauf das Durchleiten des Gases neuerlich durch mehrere Stunden fortgesetzt, gewogen, etc.

Die folgende Zusammenstellung gibt unter Mittheilung der Zeit, welche zur Verdrängung der Luft erforderlich war, oder während der durch das bereits gewogene Kölbchen das Gas neuerlich durchgeleitet wurde, eine Übersicht der erzielten Resultate:

a) 13 Stunden nach Beginn des Versuches wurde erhalten die Dichte . . . . . 0·1632,

b) nach weiteren 6 Stunden . . . . . 0·1774,

c) „ „ 16 „ . . . . . 0·1784,

d) (das Gas wurde in dem mit Quecksilber gefüllten Ballon aufgefangen) Dichte . . . . . 0·1347.

Bei einer zweiten Reihe von Dichtenbestimmungen wurde ein Gemisch von 50 CC. Alkohol und $2^1/_2$ CC. Schwefelsäure verwendet, das Gas mittelst einer gesättigten Lösung von saurem, schwefligsaurem Natron und mit Wasser gewaschen, mittelst zweier Chlorcalciumröhren getrocknet und die Dichte durch die Ausströmungsgeschwindigkeit mit Hilfe des Bunsen'schen Apparates bestimmt.

Hiebei wurden unter Einhaltung von Verhältnissen, die den früher angegebenen ähnlich waren, die folgenden Werthe erhalten:

a) . . . 0·1013,
b) . . . 0·1125,
c) . . . 0·1184,
d) . . . 0·2046.

Endlich wurde bei einem besonderen Versuche mittelst Wägung die Dichte 0·098 erhalten.

Durch diese Beobachtungen erscheint dargethan, dass das an der negativen Elektrode sich entwickelnde Gas im Wesentlichen aus Wasserstoff besteht, welchem geringe Mengen anderer Gase beigemengt sind.

Eine dieser Beimengungen ist sicherlich Kohlensäure, welche indessen nur spurenweise auftritt.

Die Natur der anderen, secundären, gasförmigen Zersetzungsproducte wurde nicht ermittelt.

Die vorstehend mitgetheilten Wahrnehmungen lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

1. In einem Gemisch von wasserfreiem Alkohol mit wechselnden Mengen von Schwefelsäure wird durch den galvanischen Strom allein an der negativen Elektrode Gas entwickelt. Dieses Gas ist nach seinen Eigenschaften Wasserstoff mit kleinen Beimengungen anderer Gase, die sich bei fortdauernder Einwirkung des Stromes infolge secundärer Vorgänge entwickeln.

2. Die elektrolysirte Flüssigkeit enthält neben reichen Mengen von unverändertem Alkohol hauptsächlich Acetaldehyd und bei lange fortgesetzter Elektrolyse eine dem Aldehydharze ähnliche Substanz neben Äthylschwefelsäure.

Diese Thatsachen könnten ihren einfachsten Ausdruck in der folgenden Gleichung finden:

$$C_2H_6O = C_2H_4O + H_2,$$

womit gesagt wäre, dass der Alkohol unter den angeführten Umständen durch den galvanischen Strom unmittelbar in Aldehyd übergeführt werde, also unmittelbare Zersetzung erfährt.

Dagegen lässt sich indessen einwenden, dass durch die Bildung von Äthylschwefelsäure, welche beim Zusammenmischen von Alkohol und Schwefelsäure selbstredend erfolgen muss und deren Vorhandensein in der elektrolysirten Flüssigkeit nachgewiesen wurde, auch die Anwesenheit von Wasser selbstverständlich erscheint im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_6O + SO_4H_2 = SO_4 \begin{cases} C_2H_5 \\ H \end{cases} + H_2O.$$

Darnach aber könnte das Auftreten von Aldehyd im Sinne der herrschenden Anschauungen immer noch eine Folgewirkung des galvanisch zersetzten Wassers sein, so dass die zur Bildung von Aldehyd führenden Vorgänge in den Gleichungen:

$$H_2O = H_2 + O$$
$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O$$

ihren Ausdruck fänden, wobei besonders darauf hingewiesen werden muss, dass die ursprünglich durch die Bildung von Ätherschwefelsäure in die Flüssigkeit gebrachte geringe Wassermenge fortdauernd regenerirt wird und in dem letzteren Vorgange die Erklärung für die fortdauernde reichliche Entwicklung von Wasserstoff unter der Annahme gefunden werden kann, dass die Aldehydbildung bei der Elektrolyse sich als secundärer Process vollzieht.

Lässt sich aus den im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen kein Urtheil darüber gewinnen, ob die Veränderungen, die der Alkohol unter der Einwirkung des galvanischen Stromes erleidet, unmittelbare oder mittelbare sind, so glaube ich, dass die bei der Elektrolyse von alkalihaltigem Alkohol gemachten

Wahrnehmungen geeignet sind, einiges Licht über den Vorgang zu verbreiten und ich will über die in dieser Richtung angestellten Versuche zunächst berichten.

B. Äthylalkohol und Natriumäthylat.

Versuch 4. In 100 CC. Alkohol wurden drei erbsengrosse Stückchen sorgfältig gereinigtes Natrium bei Luftabschluss unter fortdauernder Kühlung gelöst und die Lösung in der Bunsen'schen Zersetzungszelle der Einwirkung eines mit acht Smee'schen Elementen erzeugten galvanischen Stromes ausgesetzt. Nach Schluss des Stromkreises begann am negativen Pole reichliche Gasentwicklung, während dergleichen an der positiven Elektrode nicht wahrgenommen wurde. Die Flüssigkeit begann sich namentlich um die positive Elektrode und durch Abfliessen von dieser in den tieferen Theilen der Zelle goldgelb zu färben. Bei fortdauernder einseitiger Gasentwicklung wurde die Farbe der Lösung immer dunkler und nahm allmälig den Ton einer concentrirten Lösung von Goldchlorid an.

Nach vielstündiger Dauer und bei nur mehr schwacher, doch deutlich erkennbarer Gasentwicklung wurde die Elektrolyse unterbrochen und die erzielten Zersetzungsproducte genau geprüft, welche Prüfung bei dem Gase zu dem Resultate führte, dass dasselbe reinen Wasserstoff, frei von Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffen, darstellt.

Bei der Untersuchung des Inhaltes der Zersetzungszelle zeigten sich die Wände und der Boden bedeckt mit einer festen, körnigen, mit braunem Harz durchsetzten Ausscheidung, während beide Elektroden mit einem gelbbraunen, harzigen Häutchen überzogen waren.

In dem von der Flüssigkeit durch Decantation getrennten und mit absolutem Alkohol wiederholt gewaschenen Rückstand konnten mit voller Sicherheit zweierlei Substanzen nachgewiesen werden, und zwar erstens Natriumcarbonat und zweitens ein gelbbrauner harziger Körper, welcher in seinen Eigenschaften mit dem an den Elektroden haftenden Überzuge übereinstimmt, in Weingeist und Äther unlöslich ist und auch in seinen sonstigen Eigenschaften grosse Übereinstimmung zeigt mit jenem Aldehydharze, welches man nach der Vorschrift von Götz (Gmelin,

organ. Chemie, 4. Aufl., 4. Bd., 2. Thl. 1854) erhält, wenn man Weingeistdampf bei Gegenwart von Kalilauge und Luft mittelst Platinmohr oxydirt.

Die von dem festen Antheil getrennte weingeistige Flüssigkeit reagirt deutlich alkalisch und gibt nach vorherigem Verdünnen mit Wasser an Äther so gut wie nichts ab. Zusatz von letzterem bewirkt allein eine froschlaichartige Ausscheidung, welche von den anderen Flüssigkeitsschichten kaum getrennt werden kann.

Die stark verdünnte weingeistige Lösung trübt sich beim Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Schütteln mit Äther verschwindet die Trübung fast vollständig, die wässerige Lösung erscheint nahezu farblos, während der Äther dunkelgelbroth gefärbt erscheint.

Destillirt man von der durch ein trockenes Faltenfilterchen filtrirten ätherischen Lösung den Äther ab, so hinterbleibt nach dem Abdunsten der letzten Antheile von Äther und Alkohol auf einem Uhrglase ein harziger Körper, welcher beim vorsichtigen Erhitzen beissend, aromatisch riechende Dämpfe entwickelt, während der Rückstand zu einem weichen, rothbraunen, klaren Harze schmilzt, das nunmehr zwar nicht vollständig, jedoch zum allergrössten Theile wieder in Äther löslich ist.

Wurde das Harz mit vorgelegtem Kühler mit Wasser gekocht, so erhielt man ein trübes, farbloses Destillat, welchem die Trübung mittelst Äther entzogen werden konnte.

Beim Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine kleine Menge eines farblosen Öles, welches deutlich nach Zimmtöl riecht, schwerer als Wasser ist, an der Luft allmälig zähflüssig und gelb wird und in allen diesen Eigenschaften dem Zimmtaldehyd gleicht. Das Harz stimmt in allen Stücken mit dem von Liebig und Weidenbusch (Gmelin, organ. Chemie, 4. Aufl., 4. Bd., 2. Thl. 1853) aus Aldehyd mit Kalilauge dargestellten, in Äther und Alkohol löslichen Aldehydharz überein, von dem Weidenbusch nach der vorstehend citirten Quelle bereits anführt, „dass der diesem Körper anhaftende stechende Geruch von einem goldgelben, dicken, zimmtartig riechenden Öle herrührt, welches sich an der Luft rasch zu einem von Aldehydharz verschiedenen Harze oxydirt.“

Der eben beschriebene Versuch wurde vielfach wiederholt und konnten hiebei stets all die mitgetheilten Beobachtungen gemacht werden. Ich will von diesen Wiederholungen nur auf eine etwas näher eingehen, weil die bei dieser gemachten Wahrnehmungen geeignet sind, das früher Mitgetheilte zu ergänzen.

Versuch 5. Das Experiment wurde mit einer Flüssigkeit ausgeführt, welche genau in der beim Versuche 4 angegebenen Art hergestellt worden war, und dauerte 50 Stunden. Als Zersetzungszelle diente eine U-Röhre, welche es gestattete zu constatiren, dass unter der Einwirkung des galvanischen Stromes auch im vorliegenden Falle die Entmischung der Flüssigkeit sehr energisch vor sich geht, indem die Höhendifferenz der Flüssigkeitssäulen in den beiden Schenkeln der U-Röhre nach einigen Stunden schon mehrere Centimeter betrug und schliesslich bis zu 11·5 Ctm. gesteigert wurde.

Die Gasentwicklung war eine ziemlich träge und konnten im Ganzen 266 CC. erhalten werden.

Die übrigen Umsetzungsproducte, welche beobachtet werden konnten, zeigten in ihrem Verhalten völlige Übereinstimmung mit jenen, die beim Versuche 4 erhalten worden waren. Sie wurden auch in ähnlicher Weise wie jene geprüft und es genügt hervorzuheben, dass das mit Äther der mittelst Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit entzogene Harz deutlich den Geruch nach Zimmtöl zeigte und dass Aldehyd als solches in der elektrolysirten Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Elektrolyse von alkalisch gemachtem Alkohol ergab demnach an Zersetzungsproducten: 1. Wasserstoff, 2. Kohlendioxyd (als Natriumcarbonat), 3. in Äther und Alkohol unlösliches Aldehydharz, 4. in Äther und Alkohol lösliches Aldehydharz und in diesem, einen dem Zimmtaldehyd zum mindesten sehr nahestehenden Körper.

Die vorstehenden Beobachtungen scheinen mir zu beweisen, erstens dass die hier in Betracht kommende organische Substanz durch den galvanischen Strom unmittelbar Zersetzung erfährt, dass zweitens die Bildung von Aldehydharz aus Alkohol gleich-

bedeutend ist mit der Bildung aromatischer Verbindungen aus einem Körper der Fettreihe.

Die letztere Anschauung steht im völligen Einklange mit derjenigen, welche G. L. Ciamician in seiner Abhandlung „Zur Kenntniss des Aldehydharzes“ (Monatshefte f. Ch., Bd. I, 193) am Schlusse ausgesprochen hat.

C. Äthylalkohol und Kaliumacetat.

Einige Vorversuche, welche mit einer gesättigt alkoholischen Lösung von entwässertem Kaliumacetat unter Benützung der Thermosäule und der Bunsen'schen Zersetzungszelle angestellt wurden, ergaben die Abscheidung gasförmiger Producte an beiden Elektroden und die Bildung reichlicher Mengen einer krystallinischen Substanz.

In Hinblick auf diese Ergebnisse der Vorversuche, die hiebei gesammelten, sonstigen Erfahrungen und, um das Wasser auch in der kleinsten Menge von der Lösung ferne zu halten, wurde in der Folge in nachstehender Weise operirt:

Die völlige Entwässerung des Alkohols, die Erzeugung der Kaliumacetatlösung und der Transport dieser Lösung in die Zersetzungszelle erfolgte in einem einzigen Apparate, welcher den Zutritt der feuchten Luft in sein Inneres ausschliesst, sich aus Theilen zusammensetzt, die jeder Chemiker vollständig kennt und auf dessen bildliche Darstellung ich demgemäss glaube verzichten zu sollen. Es wird eine kurze Beschreibung genügen, um dessen Einrichtung und Handhabung zu verstehen. Derselbe bestand:

1. Aus einem Destillirkolben, welcher zu drei Viertel seines Rauminhaltes mit nussgrossen Stücken von gebranntem Kalke gefüllt und dessen Mündung mit einem zweifach durchbohrten Korkpfropf geschlossen war. Die eine Bohrung trug ein passendes Verbindungsstück aus Glas und vermittelte dieses den Zusammenhang mit einem Liebig'schen Kühler. In der anderen Bohrung sass eine mit Glashahn versehene Kugelröhre, deren Stiel bis in die Kalkschichte reichte und deren obere weitere Öffnung durch Pfropf, Kautschuk und Glasröhren mit einem sorgfältig combinirten Trockensystem und durch das letztere mit einem Gasometer gewöhnlicher Construction in Verbindung stand. Das untere Ende des Kühlers war mit einem Digerirkolben mittelst Vorstoss und

Pfropf in Verbindung gebracht. Durch eine zweite Bohrung dieses Pfropfes reichte ein Glasrohr mit dem einen Ende bis fast auf den Boden des Digerirkolbens, während das andere Ende zweimal im rechten Winkel gebogen war und die Verbindung mit dem Innern der Zersetzungszelle, deren Verschluss ein zweifach durchbohrter Pfropf bildete, herstellte. In einer dritten Bohrung des Pfropfes am Digerirkolben und ebenso in der zweiten Bohrung an der Zersetzungszelle waren Chlorcalciumröhren angebracht, welche im gegebenen Augenblick die Verbindung zwischen dem Gefässinnern und der äusseren Luft herzustellen erlaubten, ohne der Feuchtigkeit den Zutritt zu der Lösung etc. zu gestatten.

Mit diesem Apparate wurde nun derart operirt, dass man aus dem Gasometer durch das Trockensystem, während das Chlorcalciumrohr an der Zersetzungszelle vom Verschlussstück befreit war, längere Zeit Luft streichen liess, um alle Feuchtigkeit aus dem Innern des Apparates zu entfernen. Hierauf wurde der zur Erzeugung der Lösung bestimmte Digerirkolben durch einen anderen, gut passenden und sorgfältig getrockneten Kolben provisorisch ersetzt, der Digerirkolben mit Kaliumacetat beschickt und dieses in dem von mir vor einiger Zeit beschriebenen Luftbade (Verhandl. des naturf. Vereins in Brünn, 23. Bd., 173), welches mit anderen Vorzügen auch den grosser Einfachheit besitzt, in einem Luftstrom bei allmälig bis zum Schmelzen des Salzes gesteigerter Temperatur entwässert und der noch warme Kolben dem früher gekennzeichneten Apparat an seinem ursprünglichen Platze wieder einverleibt, das Chlorcalciumrohr der Zelle neuerlich geöffnet und neuerlich ein Strom trockener Luft aus dem Gasometer durch den ganzen Apparat gedrückt und damit bis zum völligen Erkalten des Digerirkolbens fortgefahren.

Hierauf wurde der mit gebranntem Kalk beschickte Destillirkolben durch die Kugelröhre mit Alkohol beschickt, der schon vorher nach der Vorschrift von Erlenmeyer entwässert worden war, der Inhalt des Kolbens während einer Stunde, bis fast zum Sieden des Alkohols, erhitzt und sodann der Alkohol langsam in den Digerirkolben destillirt. Nun wurde die Kugelröhre am Destillirkolben mit dem Trockensystem wieder in Verbindung gebracht, die Verbindung des letzteren mit dem Gasometer gelöst,

die Chlorcalciumröhre an dem elektrolytischen Apparat geschlossen und der Glashahn der Kugelröhre geöffnet, so dass jetzt das Innere der Digerirflasche durch den Kühler, den mit Kalk beschickten Destillirkolben und das Trockensystem mit der äusseren Luft in Berührung stand.

Alkohol und Kaliumacetat blieben unter zeitweiligem Umschwenken des Digerirkolbens durch mehrere Tage in Berührung und wurde auf diese Weise eine gesättigte alkoholische Lösung des Salzes erzeugt.

Um dieselbe in die Zersetzungszelle zu schaffen, wurde der Verschluss am Chlorcalciumrohr der letzteren gelöst, der Gasometer mit dem Trockensystem wieder verbunden, die Hähne an dem mit Luft gefüllten Gasometer geöffnet und auf diese Art die Flüssigkeit aus dem Digerirkolben in den elektrolytischen Apparat gedrückt.

Die Elektrolyse wurde in vielfacher Wiederholung theils unter Benützung der Smee'schen Batterie, theils der Dynamomaschine und zwar mehrfach unter Anwendung der grossen Zersetzungszelle ausgeführt. In allen Fällen war die Gasentwicklung am negativen Pole viel energischer als am positiven, und das entweichende Gasgemisch trübte, wenigstens im ersten Theile des Versuches, Barytwasser kaum. Es ist brennbar und brennt, auch nachdem mitgerissener Alkoholdampf durch Waschen mit Wasser beseitigt ist, mit schwach, aber deutlich leuchtender Flamme.

Schon nach relativ kurz währender Einwirkung des Stromes scheidet sich an beiden Platinelektroden und bald auch an anderen Theilen der Zelle in wawellitartigen Aggregaten eine farblose Krystallisation aus, die sich rasch vermehrt, so dass die einzelnen Aggregate in einander wachsen, um sehr bald das ganze Gefäss breiartig zu erfüllen. Bei fortdauernder Einwirkung des Stromes färbt sich der Inhalt immer stärker goldgelb. Ohne dieses letzte Stadium der Zersetzung abzuwarten, wurden die Krystalle in der Regel auf einem Platinfilterchen abgenutscht, mit absolutem Alkohol oder besser mit einem wasserfreien Gemisch von Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Nach dem Trocknen bilden sie völlig farblose, seidenglänzende Blättchen von alkalischer Reaction und verlangen bei der Titration mit Salzsäure eine dem Kaliumbicarbonat annähernd entsprechende

Menge. Da sich nun beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat doppelt kohlensaures Kali abscheidet (Gmelin, Org. Chemie, 4. Aufl., I. Bd., 631) und sich anderseits bei der Elektrolyse von wässeriger Kaliumacetatlösung Kohlendioxyd bildet, so lag der Gedanke nahe, dass jenes Salz vorliege, trotzdem das Aussehen der Verbindung den vorliegenden Angaben über die Eigenschaften des Kaliumcarbonates nur wenig entsprach.

Die genaue Prüfung hat denn auch diese Voraussetzung keineswegs bestätigt und es wurde die Verbindung vielmehr als

Äthylkohlensaures Kali

erkannt.

Mit dieser von Dumas und Peligot durch Einleiten von trockenem Kohlenoxyd in alkoholische Ätzkalilösung zuerst dargestellten Verbindung (Ann. Pharm., XXXV. Bd., 284; Gmelin, Org. Chemie, 4. Aufl., IV. Bd., 706) stimmen denn auch sowohl die Eigenschaften wie die Zusammensetzung gut überein, wie das Folgende darthun wird.

1. 0,5802 Grm. lufttrockene Substanz geben 0,2041 Grm. Kohlendioxyd.

2. 0,5676 Grm. lufttrockene Substanz lieferten 0,3888 Grm. Kaliumsulfat.

3. 0,5510 Grm. lufttrockenes Salz ergaben 0,3657 Grm. schwefelsaures Kali.

4. 0,3765 Grm. lufttrockenes Salz ergaben 0,2610 Grm. Kaliumsulfat.

Aus diesen analytischen Daten ergeben sich die folgenden Procentgehalte:

	1.	2.	3.	4.	$CO_3\langle^{C_2H_5}_{K}$
Kohlendioxyd	35·17	—	—	—	34·34
Kali (K_2O)	—	37·03	35·88	37·48	36·70

Ein Vergleich der Ergebnisse der Analyse mit den aus der Formel gerechneten Werthen zeigt eine befriedigende Übereinstimmung, insbesondere wenn berücksichtigt wird, dass die Verbindung sehr unbeständig ist und schon beim längeren Liegen

an der Luft, leichter noch im Vacuo, oder beim Erwärmen Zersetzung erfährt.

Die analytischen Daten beziehen sich auf Producte verschiedener Darstellungen.

Das reine, äthylkohlensaure Kali stellt eine sehr schöne, rein weisse, seidenglänzende, krystallinische Masse dar, welche unter den früher erwähnten Umständen leicht Zersetzung erfährt, seinen Glanz, selbst beim Aufbewahren in gut geschlossenen Glasgefässen, bald verliert und ein erdiges Aussehen annimmt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech entwickelt es Dämpfe, welche mit schwach leuchtender Flamme brennen und es hinterbleibt ein durch etwas Kohle grau gefärbter Rückstand.

Die trockene Destillation liefert brennbare Dämpfe, geringe Mengen eines mit Wasser mischbaren Destillates und einen schwarzkohligen Rückstand.

Das Salz wird durch Wasser rasch zersetzt, löst sich in nicht allzureicher Menge, jedoch ohne Zersetzung in absolutem Alkohol, nicht in Äther und Ätheralkohol.

Mit all' diesen Eigenschaften und völlig fertig für die Analyse erhält man das Salz sofort, wenn man die Einwirkung des Stromes längstens bei beginnender Gelbfärbung des ausgeschiedenen Krystallbreies unterbricht. Das aus den alkoholischen Mutterlaugen durch Äther ausgeschiedene Product hat unter allen Umständen ein weniger schönes Aussehen, als die bei der Elektrolyse unmittelbar erhaltene krystallinische Substanz.

Dem Vorstehenden kann noch beigefügt werden, dass bei Anwendung der grossen Zersetzungszelle und unter Benützung der Dynamomaschine der Process nicht anders verläuft, als er geschildert wurde, nur ist es in diesem Falle geboten, die Zersetzungszelle mässig, aber fortdauernd zu kühlen. Die Ausbeute an äthylkohlensaurem Kali ist dann stets eine sehr reiche und es können durch eine einzige Operation mit Leichtigkeit mehr als 50 Grm. reines Product erhalten werden, so zwar, dass das elektrolytische Verfahren als eine bequeme Darstellungsmethode der Substanz bezeichnet werden muss.

Behufs Feststellung der Natur der gasförmigen Zersetzungsproducte wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

1. Eine gesättigte alkoholische Kaliumacetatlösung wurde in der Bunsen'schen Zersetzungszelle elektrolysirt, das Gas mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet in dem mit Quecksilber gefüllten Wägekölbchen aufgefangen und dieses zur Bestimmung der Gasdichte gewogen.

Aus den durch das Experiment festgestellten Daten berechnet sich die Dichte des Gases zu 0·513, während jene des Methans oder eines Gemisches gleicher Volumina Äthan und Wasserstoff, 0·5531 beträgt.

Eine bei fortgesetzter Elektrolyse derselben Flüssigkeit einige Stunden später gesammelte Gasprobe hatte die Dichte 0·811.

2. Für eine neuerliche Bestimmung der Gasdichte wurde die Zersetzungszelle mit einer frischen Menge Lösung beschickt, das Gas wie früher gewaschen und getrocknet, in dem Wägekölbchen (von circa 200 Cc. Capacität), jedoch nicht über Quecksilber aufgefangen, sondern die Luft unmittelbar durch das Gas in dem mit der Mündung nach abwärts aufgestellten Kölbchen verdrängt, wobei das capillare Zuleitungsrohr bis in den höchst gelegenen Theil des Kölbchens reichte. Gleichzeitig wurde die Menge des entwickelten Gases gemessen. Hiebei wurde die Dichte, nachdem im ersten Abschnitt der Elektrolyse 550 Cc. Gas das Wägekölbchen passirt hatten, zu 0·5858 und nach Entwicklung von weiteren 300 Cc. Gas zu 0·6690 gefunden.

3. Der Versuch, die Dichten der an beiden Elektroden mittelst des Hofmann'schen Apparates entwickelten und getrennt aufgefangenen Gase zu bestimmen, misslang infolge der allzu trägen Gasentwicklung, die diese Zersetzungszelle bedingt. Doch genügten die bei geschlossenen Hähnen in den beiden Schenkeln des Apparates sich im Verlaufe von mehreren Stunden ansammelnden Gasmengen, um in anderer Weise die Natur derselben festzustellen. Das in wenig reichlicher Menge am positiven Pole entwickelte Gas brennt mit schwach, aber deutlich leuchtender gelber Flamme, während die Flamme des am negativen Pole entwickelten Gases vollständig der Wasserstoffflamme gleicht. Vor Ausführung der Brennversuche wurde jede der beiden

Gasproben zur Beseitigung des Weingeistdampfes mit Wasser kräftig geschüttelt.

Diese Beobachtungen genügen, um, zusammengehalten mit der getrennten Entwicklung, der Dichte des Gemisches und den anderen in Betracht kommenden Umständen, die beiden Gase als Äthan und Wasserstoff zu kennzeichnen.

Nach diesen Ergebnissen erübrigte noch die Ursache der steigenden Dichte des bei fortdauernder Einwirkung des Stromes entwickelten Gasgemisches zu ermitteln, wobei nach den früher gemachten Wahrnehmungen der Gedanke nahe lag, diese Ursache in der Entwicklung von Kohlendioxyd zu suchen, deren Bildung im späteren Theile der Elektrolyse durch secundäre Vorgänge veranlasst sein konnte Zur Prüfung dieser Voraussetzung wurde das in dem Bunsen'schen elektrolytischen Apparat entwickelte Gasgemisch mit wenig Wasser gewaschen, durch einen mit Barytwasser beschickten Liebig'schen Apparat geführt und der in letzterem nicht absorbirte Theil in einem Messcylinder über Wasser aufgefangen. Hiebei wurde das Barytwasser anfangs kaum getrübt, während nach erfolgter Ausscheidung des äthylkohlensauren Kalis, Baryumcarbonat in reichlicher Menge ausgeschieden wurde.

Die Menge des durch Barytwasser nicht absorbirten Gases, welche während des 8 Stunden dauernden Versuches entwickelt wurde, betrug 530 Cc.

Bei einem zweiten, mit frischer Lösung ausgeführten Experimente wurde das Kohlendioxyd durch Kalilauge mittelst eines genau gewogenen Liebig'schen Kugelapparates absorbirt, die Einwirkung des Stromes von Zeit zu Zeit unterbrochen, nach jeder Unterbrechung der Kaliapparat gewogen und hiebei die folgenden Zahlenwerthe ermittelt:

Die Gewichtszunahme des Kaliapparates betrug nach den ersten 3 Stunden 15 Minuten . 0·0017 Grm.,

die Gewichtszunahme betrug in den folgenden 3 Stunden 50 Minuten . . . . . 0·2608 „

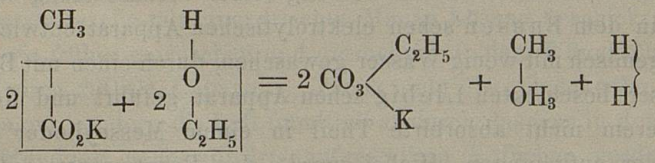
Während des zweiten Theiles des Versuches bildete der Inhalt der Zersetzungszelle einen Krystallbrei und färbte sich gelb.

Durch diese Beobachtungen hat die Voraussetzung über die Ursache der Dichtenzunahme des sich bei fortdauernder Elektrolyse entwickelnden Gasgemisches die Bestätigung erhalten.

Fasst man das Kohlendioxyd und etwas Essigäther, der dem Anscheine nach in der elektrolysirten Flüssigkeit vorkommt, als secundäre Producte auf, so erübrigen als directe Producte der Zersetzung einer alkoholischen Kaliumacetatlösung durch den galvanischen Strom

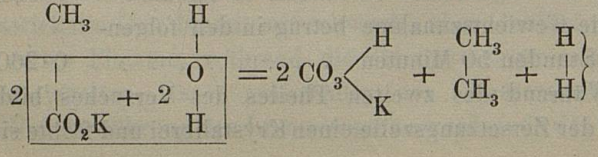
Wasserstoff,
Äthan,
Äthylkohlensaures Kali

und man kann den Vorgang durch die Gleichung ausdrücken:



Darnach aber erleiden Lösungsmittel und gelöste Körper durch den galvanischen Strom directe und gleichzeitige Zersetzung. Man wird diese Auffassung auch schon desshalb als begründet ansehen dürfen, weil es bei der Annahme, dass der galvanische Strom zunächst das Lösungsmittel oder umgekehrt, zuerst das Salz zersetzt und dass die anderen Veränderungen erst Folgewirkungen sind, schwer möglich sein wird, die im vorliegenden Falle sichergestellten Thatsachen in gleich einfacher Weise zu erklären.

Lässt man die Zersetzungsgleichung als richtig gelten, dann wird man den analogen Vorgang der Zersetzung des Kaliumacetates in wässeriger Lösung auch durch eine ähnliche Gleichung ausdrücken müssen, also:



Dass sich bei dieser Zersetzung thatsächlich Kohlendioxyd entwickelt, kann nicht als Beweis gegen die Richtigkeit der durch die Gleichung ausgedrückten Anschauung aufgefasst werden, da die Kohlensäurebildung hier geradeso, wie bei der Elektrolyse der alkoholischen Lösung als Secundärwirkung aufgefasst werden kann.

D. Methylalkohol und Kaliumacetat.

Nach den bei Lösungen von Kaliumacetat in Äthylalkohol erzielten Resultaten war es naheliegend, die Einwirkung des galvanischen Stromes auf Lösungen von essigsaurem Kali in Methylalkohol, Propylalkohol und anderen Alkoholen, sowie anderseits das Verhalten alkoholischer Lösungen von Salzen anderer organischer Säuren, wie Buttersäure, Valeriensäure, Benzoësäure etc. zu studiren.

In der That habe ich zahlreiche Versuche nach beiden Richtungen angestellt, doch kann nur ein Theil derselben als abgeschlossen angesehen werden. Über diesen will ich heute berichten und behalte mir vor, das Andere mit den Resultaten neuer Studien in einer dritten Abhandlung mitzutheilen.

Kaliumacetat löst sich in absolutem Methylalkohol noch leichter und reichlicher als in Äthylalkohol. Die gesättigte Lösung leitet den Strom ausserordentlich gut und es erfolgt geradeso, wie bei der Äthylalkohollösung schon durch die Thermosäule energische Zersetzung. Die Gasentwicklung ist womöglich noch lebhafter wie dort; die Erwärmung der Methylalkohollösung stärker, so dass namentlich bei Anwendung starker Ströme für gute Kühlung der Zersetzungszelle gesorgt werden muss. Abgesehen indessen davon, dass alle Erscheinungen energischer auftreten als bei der Äthylalkohollösung, ist der Verlauf des Processes nur wenig verschieden, d. h. eine methylalkoholische Lösung von Kaliumacetat liefert an Zersetzungsproducten ein mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas, ätherkohlensaures Salz und sodann Kohlendioxyd, oder mit anderen Worten, auch hier treten unter der Einwirkung des galvanischen Stromes Wasserstoff, Äthan und ätherkohlensaures Salz als primäre, Kohlendioxyd und

Kaliumcarbonat als secundäre Zersetzungsproducte auf. Selbstredend ist hier das ätherkohlensaure Salz nicht äthyl-, sondern methylkohlensaures Kali, und äusserlich macht sich eine Verschiedenheit in dem Verlaufe des Processes darin geltend, dass die Abscheidung der Methylverbindung niemals während der Elektrolyse beobachtet werden konnte, sondern stets erst einige Zeit nachher erfolgte. Die Ursache dieser nebensächlichen Verschiedenheit liegt wohl theils in der grösseren Löslichkeit des methylkohlensauren Kalis in Methylalkohol, theils aber auch in der nie zu vermeidenden stärkeren Erwärmung der Methylalkohollösung. Für den letzteren Einfluss spricht auch der Umstand, dass man die Abscheidung der krystallinischen Methylverbindung aus der elektrolysirten Flüssigkeit dadurch erheblich beschleunigen kann, dass man das Gefäss in kaltes Wasser stellt.

Hat die Einwirkung des Stromes genügend lange gewährt, so erstarrt schliesslich die Flüssigkeit unter den zuletzt erwähnten Umständen immer zu einem steifen Brei verfilzter Krystallnädelchen, der sich im Aussehen nur wenig von dem mit Äthylalkohol erhaltenen unterscheidet und wie dieser gereinigt werden kann. Und die gleichgrosse Ähnlichkeit besteht auch zwischen dem methyl- und dem äthylkohlensauren Kali, so dass bezüglich der Eigenschaften des ersteren auf das bei der Äthylverbindung Gesagte verwiesen werden kann und die Bemerkung genügen wird, dass die Löslichkeit der Methylverbindung in Äthylalkohol grösser, die Beständigkeit vielleicht noch geringer zu sein scheint, als die der Äthylverbindung.

Die Analyse der Substanz ergab einen Gehalt von 41·94% Kali, während die Formel 41·28% verlangt.

Propyl-, respective Butylalkohol und Kaliumacetat.

Gegenüber den bisher in Betracht gezogenen Alkoholen lösten die beiden nun in Rede stehenden von dem essigsauren Salze erheblich weniger, und zwar der Butylalkohol wieder weniger als die Propylverbindung. Insoweit als der Leitungswiderstand für den galvanischen Strom von der Menge des gelösten Salzes abhängig ist, erklärt es sich schon daraus, dass die Zersetzungserscheinungen mit dem steigenden Kohlenstoff-

gehalt des Lösungsmittels an Energie abnehmen und und es sei zur Illustration dieser Verhältnisse angeführt, dass die Thermosäule nur noch beim Propylalkohol eine äusserst geringfügige Gasentwicklung bewirkte.

Im übrigen ist der Verlauf des Processes in den Hauptmomenten derselben, wie früher, indem auch jetzt wieder sich an beiden Elektroden brennbare Gase entwickeln und in der Flüssigkeit, und zwar zunächst an der positiven Elektrode, die Ausscheidung einer festen, weissen Substanz erfolgt. Die Bildung der letzteren erfolgt indessen überaus langsam und zur Gewinnung einer halbwegs grösseren Menge genügen nicht ebenso viele Tage, als man beim Äthyl- und Methylalkohol Stunden gebraucht hat. Und in dieser langen Dauer, welche dem Eintreten secundärer Processe gewiss förderlich ist, scheint mir auch die Ursache zu liegen, dass es nicht gelingt, das propyl-, respective butylkohlensaure Kali auf diesem Wege rein zu erhalten. Nachdem es auch nicht gelingen wollte, das ätherkohlensaure Salz von dem dem Rohproducte beigemengten kohlensauren Kali ohne Zersetzung des ersteren zu trennen, habe ich auf die Reindarstellung derselben vorläufig verzichtet und will jetzt nur anführen, dass die Propylverbindung, wie sie sich bei der Elektrolyse unmittelbar abscheidet, ein undeutlich krystallinisches Aussehen zeigt, welches lebhaft an basisches Zinksulfat erinnert, während die Ausscheidung bei der Butylalkohollösung fast das Aussehen von frisch gefälltem Aluminiumoxydhydrat besitzt.

Bilden die an den Lösungen des Kaliumacetats in Methyl-, Propyl- und Butylalkohol gemachten Wahrnehmungen ebenso viele Bestätigungen der bei der Äthylalkohollösung mitgetheilten Beobachtungen, so müssen nothwendigerweise auch die Schlussfolgerungen in allen in Betracht kommenden Fällen analoge sein, wesshalb diesbezüglich auf das beim Äthylalkohol Gesagte verwiesen werden kann.

Über Leinölsäure.

Von **Karl Peters.**

(Aus dem Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1886.)

Nach den bisher geltenden Anschauungen wird die Leinölsäure als einbasische, ungesättigte Säure aufgefasst, der die allgemeine Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ zukommt und der ein Kohlenstoffgehalt von C_{16} entspricht. Nach dieser Annahme müsste es gelingen, aus Leinölsäure durch Wasserstoffzufuhr eine gesättigte Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt zu erhalten; dies wäre Palmitinsäure. Auf Veranlassung meines Lehrers, Professors Dr. J. Habermann, habe ich in der angedeuteten Richtung eine Reihe von Versuchen unternommen, über die ich im Nachstehenden berichte.

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Leinölsäure bildete ein frisches, kalt gepresstes Leinöl von honiggelber Farbe und dem bekannten Geruch und Geschmack. Eine Analyse desselben ergab Werthe, die mit jenen, welche seinerzeit Lefort[1] für die Zusammensetzung des kalt gepressten Leinöles angegeben, annähernd übereinstimmen:

		Nach Lefort's Angaben:
Kohlenstoff	76·53%	75·17%
Wasserstoff	11·16%	10·98%

Aus diesem Leinöl wurde anfänglich genau nach der Methode von Schüler[2] die Leinölsäure dargestellt und hiebei die Beobachtung gemacht, dass durch des wiederholte Umkrystallisiren des Barytsalzes aus Äther eine theilweise Oxydation des Salzes herbeigeführt wird und demzufolge eine braun gefärbte Säure resultirte. Wird hingegen das Barytsalz nur ein mal in

[1] Gmelin, org. Chemie 5. Theil, pag. 1230.

[2] Ann. Pharm. 101, 252.

Äther gelöst und hierauf die Säure isolirt, so erhält man die Säure als schwach gelb gefärbtes, dünnflüssiges Öl. Die Darstellung der Leinölsäure wurde daher in der Folge immer so ausgeführt, dass das Barytsalz bei möglichst niederer Temperatur in Äther gelöst und aus dieser Lösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure die Säure abgeschieden wurde.

Die Analyse der so erhaltenen Leinölsäure ergab:

			Berechnet für	
	I	II	$C_{16}H_{28}O_2$	$C_{18}H_{32}O_2$
Kohlenstoff	77·29	77·14	76·19	77·12
Wasserstoff	—	11·96	11·11	11·45

Ein Vergleich zwischen den bei den Versuchen gefundenen Zahlen und den aus der Formel gerechneten ergibt, dass die Leinölsäure der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ und nicht wie bisher angenommen der Formel $C_{16}H_{28}O_2$ entsprechen würde.

Diese von den bisherigen Annahmen abweichende Thatsache liess es umsomehr für geboten erscheinen, die Leinölsäure durch Hydratisirung in die gesättigte Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt zu überführen, um auf diese Art nach der einen oder andern Richtung einen Beweis zu erbringen.

Die Einführung des Wasserstoffes wurde nach der bekannten Methode mit Hilfe von rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor, in ähnliche Weise, wie sie unter Anderem von Goldschmied[1] bei seiner Arbeit über Ölsäure zur Anwendung kam, bewerkstelligt.

Es wurden je 10 CC. Leinölsäure mit 10 CC. rauchender Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 5 Grm. amorphem Phosphor in Röhren aus starkem Glas eingeschlossen und erhitzt. Steigt die Temperatur über 210°, so erfolgt die Reaction fast momentan und so energisch, dass die meisten Röhren zertrümmert werden. In den ganz gebliebenen Röhren ist nach dem Erkalten die Fettsäure fest geworden. Bei einer Temperatur von 200° bis 210° verläuft die Reaction meist ruhig und ist nach 8—10 Stunden beendigt. Der fest gewordene Röhreninhalt wurde wiederholt mit

---

[1] 72. Bd. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, pag. 366.

Wasser gewaschen und mit heissem Wasser umgeschmolzen, um ihn von der Hauptmenge der anhängenden Jodwasserstoffsäure zu befreien; dann wurde in Alkohol gelöst. Beim Verdunsten der klaren Lösung schieden sich Krystalle aus, die einen Schmelzpunkt von 62·5° bis 63° (uncorr.) zeigten. Um das Product von den letzten Resten des Jods zu befreien, wurde die alkoholische Lösung mit Natriumamalgam am Rückflusskühler erhitzt, das so erhaltene Natriumsalz mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die erhaltene Säure wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Product zeigte nun einen Schmelzpunkt von 69° C.

Die Analyse der so gereinigten Säure ergab einen Gehalt von:

	I	II	Gerechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
Kohlenstoff	76·21	76·24	76·24
Wasserstoff	12·59	12·58	12·70

Das bei der Hydratisirung erhaltene Product stimmt demnach in seinen Eigenschaften mit der Stearinsäure überein und demgemäss muss die Leinölsäure als eine ungesättigte Säure von der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ angesehen werden.

Ich habe ferner versucht, durch die Darstellung verschiedener Salze der Leinölsäure weiteres Beweismaterial herbeizuschaffen. Mit den mir zur Verfügung stehenden geringen Mengen Leinölsäure gelang es mir indess nur, das Barytsalz in einem solchen Zustand der Reinheit zu erhalten, dass die analytischen Daten volles Vertrauen beanspruchen können; denn nur beim Barytsalz der Leinölsäure gelang es mir, bei verschiedenen Darstellungen Producte zu erhalten, die untereinander übereinstimmende Zusammensetzung zeigten, während ich beispielsweise beim Zink- und Kadmiumsalz eine annähernde Übereinstimmung unter den Producten verschiedener Darstellung nicht erzielen konnte.

Bei der Darstellung des Barytsalzes verfuhr ich nach Oudemanns[1] in folgender Weise. Es wurde Leinölsäure in verdünntem Alkohol gelöst, mit wässerigem Ammoniak übersättigt und mit einem Überschuss von wässeriger Chlorbaryumlösung gefällt. Der herausfallende schleimige Niederschlag wurde mit

[1] Gmelin, org. Theil, V., pag. 1229.

Wasser gewaschen, abgepresst, mit kaltem Äther ausgezogen und die ätherische Lösung über concentrirter Schwefelsäure im luftleeren Raum eingedunstet. Der Barytgehalt des so erhaltenen Salzes schwankte nach den Analysen mehrerer auf dieselbe Weise erhaltenen Producte zwischen 18·19, 17·82, 17·58%.

Nach dem Aussehen des Niederschlages zu urtheilen, enthielt er noch eine kleine Menge von Leinölsäure eingeschlossen. Zur weiteren Reinigung wurde das Barytsalz unter Alkohol im Wasserstoffstrom unter häufigem Schütteln und Wechseln des Alcohols durch acht Tage stehen gelassen.

Nach dieser Zeit ergab die Analyse einen Gehalt von

		Gerechnet für $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$
Baryum	19·58%	19·73%

Versuche, mit Hilfe von übermangansaurem Kali zu einer Oxyleinölsäure zu gelangen, haben bisher keine befriedigenden Resultate geliefert. Die hiebei gemachten Wahrnehmungen stellen jedoch die endliche Erreichung des Zieles ziemlich sicher in Aussicht und veranlassen mich, mit den diesbezüglichen Versuchen fortzufahren.

Über das Colchicin.

Von Dr. S. Zeisel.

(Aus dem Laboratorium des Professors A. Lieben.)

I. Abhandlung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. October 1886.)

Eine bereits vor längerer Zeit von mir begonnene Untersuchung des Colchicins,[1] welche hauptsächlich bezweckte, einige Aufklärung über seine noch vollständig unbekannte Constitution zu erlangen, musste bei der auffallenden Divergenz der vorhandenen Angaben bezüglich Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Körpers nothwendigerweise vorerst auf diese fundamentalen Punkte gerichtet sein.

Damit ist auch der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung angedeutet, so weit er das Colchicin selbst betrifft. Ich habe in diesen ersten Theil der Untersuchung jedoch auch das Colchicein mit einbezogen, das einzige bisher bekannt gewordene und diesem nahestehende Umwandlungsproduct des Colchicins.

Dem Berichte über meine eigenen Versuche mag eine — so weit es möglich ist — kurze Zusammenfassung der vorhandenen einschlägigen Literatur vorausgeschickt werden.

Nachdem — 1820 — Pelletier und Caventou[2] in der Herbstzeitlose Veratrin gefunden zu haben glaubten, sprachen — 1833 — Geiger und Hesse[3] eine von ihnen aus derselben Pflanze isolirte krystallinische Substanz als ein dem Colchicum eigenthümliches Alkaloid an. Oberlin[4] — 1857 — gelang es, wiewohl angeblich nach derselben Methode arbeitend, nicht, dieses Product in Krystallen zu gewinnen, wohl aber zeigte er, dass sein Präparat durch Kochen mit verdünnter Schwefel- oder

[1] Monatsh. f. Ch. **1883**, 162.
[2] Ann. Chim. Phys. **14**, 69.
[3] Ann. Chem. Pharm, **7**, 274.
[4] Ann. Chim. Phys. (3) **50**, 108.

Salzsäure oder auch, wenn es mit diesen Säuren längere Zeit in der Kälte stehen blieb, eine krystallinische Verbindung von beiläufig den Eigenschaften liefere, wie sie Geiger und Hesse ihrem Alkaloid beilegten. Er beliess für die amorphe Substanz die Bezeichnung Colchicin, die krystallinische nannte er Colchicein. Da Oberlin, wie seine Vorgänger, zur Darstellung des Colchicins Herbstzeitlosesamen mit schwefelsäurehältigem Alkohol extrahirte, musste sein Präparat Colchicein enthalten. Seine Behauptung, dass auch Colchicein als solches bereits in der Pflanze enthalten sei, ist daher, wie M. Hübler[1] richtig bemerkt, nicht ohne Weiteres zulässig.

Bei der durch Oberlin nachgewiesenen grossen Veränderlichkeit des Colchicins gegenüber den Mineralsäuren ist anzunehmen, dass ein mehr oder weniger colchiceinhältiges Alkaloid erhalten werden musste, so oft bei der Darstellung die Anwendung dieser starken Säuren nicht vollständig ausgeschlossen wurde. Bacmeister,[2] Bley,[3] Hübschmann,[4] Walz,[5] Schoonbroodt[6] und Eberbach[7] können daher nur Gemenge von Colchicein und Colchicin in Händen gehabt haben, die sie für reines Colchicin ansahen. Der Gehalt dieser Präparate an krystallisirbarem und in Wasser schwerlöslichem Colchicein (und gewiss auch an anderen Bestandtheilen der Herbstzeitlose) mag von Fall zu Fall ein sehr verschiedener gewesen sein. Sonst wäre es unerklärlich, dass das Colchicin bald als krystallinisch — von Geiger und Hesse, Bley, Walz, Schoonbroodt —, bald als amorph beschrieben wird — von Oberlin, Bacmeister, Hübschmann — dass es sich nach den Einen leicht in Wasser löst, nach den Anderen schwer, dass endlich die Angaben über das sonstige Verhalten des Körpers durchaus nicht übereinstimmen. Es hängt lediglich von der Art ab, wie die Mineralsäure zur Anwendung kam, welcher Betrag des ursprünglich vorhandenen

---

1 Arch. Pharm. (2) **121**, 193.
2 Arch. Pharm. (2) **89**, 16.
3 Arch. Pharm. (2) **89**, 19 u. Viertelj. pract. Pharm. **6**, 274.
4 Arch. Pharm. (2) **92**, 330 u. Viertelj. prakt. Pharm. **6**, 274.
5 N. Jahrb. Pharm. **16**, 1.
6 Viertelj. prakt. Pharm. **18**, 81.
7 Schweiz. Wochenschr. Pharm. **14**, 207.

Colchicins in Colchicein umgewandelt wurde. Geiger und Hesse, welche, mit schwefelsäurehältigem Alkohol extrahirend, die Säure in der Hitze und während längerer Zeit einwirken liessen, erhielten ein Product, welches ziemlich dem Oberlin'schen Colchicein glich, krystallinisch und in Wasser schwer löslich. Hübschmann's Colchicin hingegen löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in der gleichen Menge Wasser zu einem Syrup. Er zog den Samen der Pflanze bloss mit Alkohol aus, schied aus dem vom Alkohol befreiten Extracte das Colchicin durch Pottasche ab, nahm die harzige Fällung in (wohl alkoholhältigem) Äther auf, löste den Ätherrückstand in schwefelsäurehältigem Wasser, um die letzten Reste von Harz zu entfernen und beseitigte schliesslich die Schwefelsäure. Er hat demnach das schädliche Agens im Verlaufe der Präparation bloss einmal in der Kälte, während kurzer Zeit, und nur in verdünnter Lösung mit dem Colchicin in Berührung gebracht.

A. Aschoff[1] — 1857 — war der erste, welcher der Verwendung starker Säuren bei der Isolirung des Colchicins auszuweichen wusste. Seine Methode besteht im Wesentlichen in der Fällung des Alkaloids aus dem wässerigen Extracte des Colchicumsamens vermittelst Gerbsäure und Zerlegung der alkoholischen Lösung des erhaltenen gerbsauren Colchicins durch Eisenhydroxyd. Er drückt die Zusammensetzung des Körpers durch die Formel $C_{23}H_{31}NO_{11}$ aus.

Ludwig und Pfeiffer[2] behielten die Abscheidung des Colchicins als Tannat bei, zerlegten dieses jedoch mit Bleioxyd. Das gewonnene Product wurde nochmals und zwar in zwei Fractionen mit Gerbsäure gefällt und aus der minder gefärbten reineres Colchicin erhalten.

Wenn auch Hübler[3] — 1865 — dem von ihnen angewandten Verfahren nichts Neues hinzugefügt hat, so muss man ihm doch das Verdienst zuerkennen, dasselbe in einer dem Zwecke weit besser entsprechenden Weise durchgeführt zu haben. Er bemühte sich zu einer reinen Verbindung zu gelangen, indem er vermittelst

---

[1] Arch. Pharm. (2) **89**, 4 und Viertelj. prakt. Pharm. **6**, 377.
[2] Arch. Pharm. (2) **111**, 3.
[3] Arch. Pharm. (2) **121**, 193.

gereinigter Gerbsäure das Colchicin in einer grösseren Zahl von Fractionen fällte, bloss die mittleren rein weissen und gleich zusammengesetzten vereinigt weiter verarbeitete und an dem erhaltenen Producte die fractionirte Füllung und Wiederabscheidung so oft wiederholte, als die Eigenschaften desselben noch zu variiren schienen. Wenn das Hübler'sche Verfahren unter den bisher angeführten auch als das rationellste angesehen werden darf, ist es doch auch das umständlichste und wurde darum in der beschriebenen Art niemals wieder zur Anwendung gebracht. Hübler gibt dem Colchicin die Formel $C_{17}H_{19}NO_5$.

Bei der verschieden grossen Sorgfalt, mit welcher Aschoff, Ludwig und Pfeiffer, sowie Hübler bei der Darstellung des Colchicins vorgingen, kann es nicht überraschen, dass auch ihre Angaben über dessen Eigenschaften vielfach von einander abweichen.

Aber auch die bereits in die Jahre 1881—1885 fallenden Untersuchungen von Hertel,[1] Paschkis[2] und Bender[3] vermochten keine befriedigende Übereinstimmung herbeizuführen.

Von diesen wird — in zum Theile verschiedener Weise — die grosse Löslichkeit des Colchicins in Chloroform zu dessen Abscheidung benützt, welche sich schon bei Bacmeister hervorgehoben findet. Eberbach war der erste, welcher zeigte, dass Colchicin einer wässrigen ammoniakalischen Lösung durch Chloroform entzogen werden könne. Speyer[4] bemerkt, dass eine neutrale oder saure Lösung das Alkaloid an Chloroform weit besser abgebe als eine ammoniakhältige.

Darauf gründete Hertel seine Darstellungsmethode. Er extrahirt den Samen der Herbstzeitlose bloss mit Alkohol, destillirt diesen ab, entfernt aus der wässrigen Lösung des Rückstandes das Fett, neutralisirt die vorhandenen aus dem Samen stammenden Säuren mit Magnesia und schüttelt mit Chloroform aus. Nachdem dieses entfernt, nimmt er in Wasser auf, wobei das Colchicoresin ungelöst zurückbleibt,

---

[1] Pharm. Zeitschr. Russl. **20** (1881) 299 u. Inaug. Dissert. Dorpat 1881.
[2] Medic. Jahrb. Wien **1883**.
[3] Pharm. Centralh. **26**, 291.
[4] Dissert. Dorpat. 1870.

ein undefinirbares dunkles Harz, für welches er die Formel $C_{51}H_{60}N_2O_{16}$ in Anspruch nimmt.

Hübler's Verfahren gegenüber, bedeutet das Hertel'sche einen entschiedenen Rückschritt; denn es bietet nicht die geringste Gewähr für die Reinheit des so dargestellten Colchicins. Dem Colchicin soll nach Hertel die Formel $C_{17}H_{23}NO_6$ zukommen. Aber die Analysen, die er an seinem Präparate ausgeführt hat, stimmen zu dieser Formel nur schlecht oder gar nicht. Ich kann an dieser Stelle nicht umhin zu bemerken, dass Hertel's Behauptungen, Colchicein sei ein Anhydrid des Colchicins von der Formel $C_{17}H_{21}NO_5$ und verwandle sich durch Wasseraufnahme wieder in dieses zurück, ferner, Colchicoresin und ein anderes braunes Harz, das Betacolchicoresin, entstünden aus Colchicin durch Ammoniak- und Wasserverlust, jeder Begründung entbehren. Diese Mängel der Hertel'schen Arbeit können einem nur einigermassen kritischen Leser nicht entgehen. Nichtsdestoweniger hat diese Abhandlung in Husemann-Hilger's sonst so vortrefflichem Werke „die Pflanzenstoffe", hervorragende Berücksichtigung gefunden.

Bender will Hertel's Angaben vollinhaltlich bestätigt gefunden haben. Er hat sich nicht bemüht, das Verfahren Hertel's zu variiren, geschweige denn zu verbessern.

Paschkis verbindet das Gerbsäure- mit dem Chloroformverfahren. Nachdem er sich gerbsaures Colchicin verschafft und dieses mit Magnesia zerlegt hat, schüttelt er die wässrige Lösung des gewonnenen Colchicins mit Chloroform aus, dunstet dieses bei 30°—40° ab, trocknet den Rückstand über Schwefelsäure und analysirt ihn als reines Colchicin. Aus seinen Analysen berechnet er dafür die Formel $C_{15}H_{20}NO_5$.

A. Houdè [1] glaubt aus einer Lösung des Alkaloids in Chloroform-Benzol Colchicin in Krystallen erhalten zu haben. Ich habe die Vermuthung ausgesprochen,[2] dieses vermeintliche krystallisirte Colchicin sei eine Verbindung dieser Substanz mit Chloroform. Ich werde übrigens auf diesen Punkt weiterhin noch zu sprechen kommen.

---

[1] Compt. rend. 98, 1442.

[2] Ibid., 1587.

Wie verschieden — abgesehen von den schon berührten Differenzen — die Eigenschaften des Colchicins von den einzelnen Forschern angegeben werden, dürfte aus der nachfolgenden

	Bacmeiser	Bley	Hübschmann	Aschoff
Farbe	gelblich		hellgelb	gelbweiss
Geruch				im feuchten Zustande narkotisch
Geschmack...	bitter, kratzend	sehr bitter		bitter
Verhalten beim Erhitzen	b. 100° weich	bei 90° R. flüchtig		
Verhalten gegen Lakmus .	alkalisch	indifferent	indifferent	
Durch verd. Mineralsäuren		gelb oder gelbbraun		
Durch Kalilauge.....	weisser Niederschlag			durch geringen Zusatz gelbe Färbung, durch stärkeren gelbweissen Niederschlag
Durch salpetersäurehält. concentr. H_2SO_4 .				
Durch concentrirte HNO_3..		violett, dann braun	successive gelb, braun, gelb	violett, dann gelb
Durch Fe_2Cl_6.	tief schwarzgrün		braun	
Durch $HgCl_2$.	starker gelber, flockiger Niederschlag			keine Einwirkung

tabellarischen Zusammenstellung der vorgefundenen Angaben leicht zu ersehen sein.

Ludwig und Pfeiffer	Hübler	Hertel	Paschkis
gelblich-braun	hellschwefelgelb	schwefelgelb	braun, als Pulver hellschwefelgelb
	in der Kälte schwach, bei Erwärmen heuartig aromatisch		eigenthümlich widerlich
	intensiv bitter, lange haftend	bitter	bitter
	ballt sich harzig zw. 130—140°, Sm. 140° C.	Sm. 145° C.	
indifferent	indifferent	schwach alkalisch, zweifelhaft	
gelb	intensiv gelb		gelb
	intensiv gelb		dunkle Färbung
	successive dunkelblau, violett, bräunl. gelb, worauf durch NH_3 bleibend roth	d. Hübler'sche Farbenreaction	
violett, dann braunroth			
verdünnt grünliche Färbung, concentrirt bräunliche Färbung	keine Einwirkung	sofort dunkelgrüne Färbung	
nur in conc. Lsg. käsiger weisser Niederschlag i. Übersch. d. Fllgm. u. i. Alkohol leicht löslich	weisser Niederschlag	keine Veränderung	kein Niederschlag

	Bacmeister	Bley	Hübschmann	Aschoff
Durch $AuCl_3$.	Trübung			sofort gelber Niederschlag
Durch $PtCl_6H_2$	gelber Niederschlag	nach längerer Zeit gelber Niederschlag		nach 24 Stunden gelbe Trübung löslich in Alkohol
Durch Chlorwasser.....	weisser Niederschlag			geringer gelber Niederschlag, löslich in NH_3 mit Orangefarbe
Durch Phosphormolyldänsäure				
Durch Phosphorwolframsäure				
Durch Jodjodkalium.....	kermesfarbiger Niederschlag	kermesbrauner Niederschlag		kermesbrauner Niederschlag, löslich in Alkohol
Quecksilberkaliumjodid ...				
Wismutkaliumjodid				
Bleizucker....				keine Einwirkung
Bleiessig				
Gerbsäure....	Niederschlag		gelblichweisser flockiger Niederschlag	weisser Niederschlag löslich in Essigsäure und in Alkalicarbonaten
Pikrinsäure...				

Ludwig und Pfeifer	Hübler	Hertel	Paschkis
	gelber Niederschlag	gelbe Trübung, nach einiger Zeit dunkel	reichl. hellgelber Niederschlag in salzsaurer Lösung
nur i. conc. Lsg. gelber Niederschlag, löslich in übersch. $PtCl_4$ u. in Alkohol	ohne Einwirkung		keine Fällung, bloss dunkle Färbung
		nur in neutraler Lösung Niederschlag	flockiger weisser Niederschlag aus neutraler u. saurer Lösung
		Niederschlag	
		keine Veränderung	in saurer Lösung gelber Niederschlag, in neutr. Trübung
		Niederschlag in saurer und in neutraler Lösung	
		nur in concentrirter Lösung Niederschlag	in saurer Lösung eigelbe Fällung
		Niederschlag	rothgelber Niederschlag aus saurer Lösung
	keine Einwirkung		
auffallend dicke Fällung	keine Einwirkung		
käsiger Niederschlag	auch bei starker Verdünnung flockig-käsiger Niederschlag	Niederschlag	weisser Niederschlag aus neutr. und saurer Lösung
keine Einwirkung		Niederschlag nur in saurer Lösung	

In diese Tabelle sind einige vereinzelte Angaben nicht aufgenommen worden, die hier ihren Platz finden mögen.

Nach Hager[1] gibt wässrige Colchicinlösung auch bei starker Verdünnung mit Phenolwasser einen Niederschlag; Kaliumkadmiumjodid bewirkt nach Hertel nur in der concentrirten Lösung des Alkaloids, Brombromkalium nur in der sauren eine Fällung. Unterwolframsaures Natrium erzeugt nach Paschkis in angesäuerter Colchicinlösung einen gelben Niederschlag. Struve[2] findet, dass eine längere Zeit hindurch dem directen Sonnenlichte ausgesetzt gewesene Lösung die charakteristischen Colchicinreactionen nicht mehr zeige.

Von Versuchen, die geeignet wären die chemische Natur des Colchicins aufzuhellen, findet sich in der Literatur fast nichts vor. Fast übereinstimmend wird ihm die Fähigkeit mit Säuren Salze zu bilden, abgesprochen, derart, dass Hübler und Hertel meinen, es wäre gar nicht unter die Alkaloide zu rechnen. Nur mit Gerbsäure bildet es die bereits mehrfach erwähnte salzartige Verbindung. Maisch[3] behauptet, das Colchicin vermöge Säuren zu neutralisiren, wenn auch die Salze wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht aus ihren Lösungen abgeschieden werden könnten.

Die einzige bis jetzt bekannte Reaction, die zu einen ihm nahestehenden Umwandlungsproducte des Colchicins geführt hat, ist seine Überführung in Colchicein. Dieser Process ist indess noch nicht aufgeklärt. Die ältere Vermuthung, Colchicin sei ein Glucosid, hat sich als irrig erwiesen. Es wurde niemals neben Colchicein Zucker oder eine zuckerähnliche Substanz als zweites Spaltungsproduct des Colchicins aufgefunden. Ludwig und Pfeiffer, Hübler, Hertel und Paschkis bemerken, dass sich neben Colchicein stets ein Harz — Hertel's Betacolchicoresin — bilde. Ausserdem soll eine scharf riechende flüchtige Substanz entstehen welche jedoch niemals isolirt werden konnte. Da das Harz in wechselnder, nach Hertel und Paschkis bei Anwendung von reinerem Alkaloid in äusserst geringer Menge entsteht, so ist anzunehmen, dass es gar nicht aus dem Colchicin, sondern aus einer dasselbe begleitenden Substanz gebildet wird.

[1] Zeitschr. analyt. Chem. **11**, 202.
[2] Zeitschr. analyt. Chem. **12**, 167.
[3] Pharm. Journ. trans. [2], **9**, 249.

Unsere Kenntniss des Colchiceins selbst ist kaum erheblicher, als die seiner Muttersubstanz. Seine Zusammensetzung scheint nicht genügend sicher ermittelt. Wenigstens begegnen wir auch hier widersprechenden Angaben. Oberlin hat die Formel $C_{35}H_{44}N_2O_{11}$, Hertel $C_{17}H_{23}NO_6$ aufgestellt. Die letztere stimmt mit Hertel's eigenen Analysen nicht überein, welche von denen Oberlin's kaum abweichen. Hübler und Paschkis entscheiden sich für $C_{17}H_{19}NO_5$, derselben Formel, die Hübler dem Colchicin zuschreibt. Da dem Colchicin nach Paschkis die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}NO_5$ zukömmt, liegt ein gewisser Widersinn darin, wenn er für's Colchicein die Hübler'sche Formel annimmt, er müsste denn für's Colchicin ein unwahrscheinlich hohes Molekulargewicht in Anspruch nehmen.

Die Eigenschaften des Colchiceins werden etwas übereinstimmender angegeben. Es krystallisirt in farblosen oder gelblichen, platten Nadeln, löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und in Chloroform.

Es röthet Lakmuspapier schwach oder gar nicht, besitzt aber dennoch den Charakter einer sauern Substanz. Es löst sich leicht mit gelber bis gelbbrauner Farbe in Kalilauge und nach Hübler unter Kohlensäureentwickelung auch in Alkalicarbonaten. Aus diesen Lösungen kann es durch Säuren wieder ausgefällt werden. Die vollkommen gesättigte Lösung des Colchiceins in Soda gibt nach Hübler mit den Salzen der Erdalkalimetalle sowie der Schwermetalle amorphe Niederschläge. Durch Digeriren von alkoholischer Colchiceinlösung mit Kupferhydroxyd erhielt derselbe Forscher eine gelbgrüne in quadratischen Tafeln krystallisirende Kupferverbindung. Die Existenz des Colchiceinkupfers wird von Hertel und Paschkis bestätigt, deren Angaben jedoch von denen Hübler's und auch untereinander bezüglich des Aussehens der Verbindung und ihrer Zusammensetzung abweichen. Die von Hübler gegebene Formel $(C_{17}H_{18}NO_5)_2Cu$ wird durch keine der vorhandenen Beobachtungen auch nicht durch Hübler's eigene gestützt. Ebenso wenig können die von Hübler bei der Analyse von Colchiceinbarium, von Paschkis durch Glühen von Colchiceinsilber gefundenen Metallgehalte zu irgend einer von den aufgestellten Colchiceinformeln in Beziehung gebracht werden.

Bis nun sind keine salzartigen Verbindungen des Colchiceins mit Säuren bekannt geworden. Man weiss nur, dass es sich in verdünnten Mineralsäuren leichter löst als in Wasser, und zwar mit derselben gelben Farbe, die unter diesen Umständen auch das Colchicin zeigt.

Nach Hertel gibt Colchicein keinen Niederschlag mit Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium und Chlorwasser, wohl aber mit Goldchlorid, Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismutjodid; nach Ludwig und Pfeiffer soll es hingegen in sauerer Lösung auch von Gerbsäure, Pikrinsäure und Platinchlorid gefällt werden. Nach Paschkis bewirkt Platinchlorid bloss eine dunklere bis schwarzgrüne Färbung aber keinen Niederschlag. Vollkommen übereinstimmend wird von Allen angegeben, dass Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung, Salpeterschwefelsäure aber dieselbe Farbenerscheinung hervorrufe wie beim Colchicin.

Chloroformhältiges Colchicin. Die von mir zur Anwendung gebrachte Methode, das Colchicin aus dem rohen Extracte des Herbstzeitlosesamens abzuscheiden und weiterhin zu reinigen, gründet sich vorerst auf die bereits bekannte Fähigkeit des Chloroforms, wässrigen Lösungen das Alkaloid zu entziehen, sodann — und zwar wesentlich — darauf, dass die stark gefärbte wässrige Lösung des zuerst erhaltenen rohen Colchicins an Chloroform, das in ungenügender Menge hinzugefügt wird, hauptsächlich bloss die färbenden Verunreinigungen abgibt, endlich auf das Vermögen des Colchicins mit Chloroform eine schön krystallisirende Verbindung zu bilden, die durch Umkrystallisiren gereinigt und schliesslich durch Erhitzen mit Wasser in Chloroform und reines Colchicin zerlegt wird.

100 Kilogramm unzerkleinerten Colchicumsamens wurde bis zur Erschöpfung mit heissem 90procentigem Alkohol extrahirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in circa 20 Liter Wasser gelöst und von dem Ungelösten — Harz, Fett u. dergl. getrennt.[1] Die

[1] Diese Vorarbeiten war Herr Dr. J. Schorm in Wien so freundlich, in seiner Fabrik vornehmen zu lassen.

klare, dunkelbraune Lösung konnte mit Chloroform ausgeschüttelt werden, ohne dass ich für nöthig gefunden hätte, vorher die darin enthaltenen Säuren mit Magnesia zu neutralisiren, wie Hertel empfiehlt.

Wohl aber wurde bei dieser Operation wie bei allen späteren Anwendungen von Chloroform sorgfältig darauf geachtet, dass dieses vollkommen frei von Salzsäure sei. Das Chloroform der vierten Ausschüttelung war zwar noch stark braun gefärbt, hinterliess jedoch nach dem Abdestilliren nur mehr einen geringen Rückstand. Das Schütteln wurde daher sistirt.

Der syrupdicke Rückstand, den die erhaltenen Chloroformlösungen nach dem Destilliren aus dem Wasserbade hinterliessen, blieb in einer geschlossenen Flasche bei mässiger Winterkälte mehrere Tage stehen. Während dieser Zeit schieden sich schöne Rosetten und kugelige Aggregate nadelförmiger Krystalle aus, deren Menge allmälig zunahm.

Von dieser Ausscheidung wurde eine kleine Menge bei Seite gestellt, um später zur Anregung der Krystallisation verwendet zu werden. Aus dem gesammten Reste wurde das Chloroform mit Wasserdampf vollständig abgetrieben. Im Kochkolben verblieb ein in der Hitze aus zwei Schichten bestehender Rückstand. Die untere, ölige, war schwarzbraun, die obere, wässerige, heller gefärbt. Nach dem Erkalten liess sich die untere Schichte zum allergrössten Theile mit der oberen mischen, nur eine verhältnissmässig geringe Menge eines dunklen weichen Harzes blieb ungelöst. Die Lösung wurde abgegossen, das Waschwasser, mit welchem der ungelöste Rückstand durchgearbeitet worden war, dazu gefügt, das Ganze endlich auf 3 Liter gebracht und durch ein feuchtes Filter gegossen, das noch etwas suspendirt gewesenes Harz zurückhielt.

Die klare, tiefbraun gefärbte Flüssigkeit wurde nun fractionirt mit Chloroform ausgeschüttelt. Es wurden wenig Chloroform hinzugefügt und so lange geschüttelt, bis die ausgeschiedene harzige Masse sich an die Wand der Flasche angelegt hatte und die Flüssigkeit klar abgegossen werden konnte, um in derselben Weise noch mehrere Male mit kleinen Mengen Chloroform behandelt zu werden. Die erhaltenen Ausscheidungen

wurden jede für sich in der gleichen Menge Alkohol gelöst. Die Lösungen der ersten waren schwarzbraun, die der späteren immer heller. Die 18. bis 20. Fraction lösten sich mit der gleichen, etwa honiggelben Farbe. Weiter wurde das fractionirte Ausschütteln nicht mehr getrieben. Die ursprünglich dunkle Colchicinlösung war nun bernsteingelb geworden. Von den erhaltenen Fractionen wurden die nicht zu dunkel gefärbten zusammengegossen, von Alkohol und Chloroform befreit, in Wasser aufgenommen und durch abermaliges fractionirtes Ausschütteln mit Chloroform schliesslich eine zweite hellgelb gefärbte Colchicinlösung gewonnen, die mit der ersten vereinigt wurde, um viermal mit je 500 CC. Chloroform ausgeschüttelt zu werden. Nach der vierten Ausschüttelung enthielt die wässerige Flüssigkeit noch immer eine geringe Menge Colchicin oder einer ähnlichen Substanz, die ihr durch weiteres Ausschütteln nicht mehr entzogen werden konnte.

Die erhaltene gelbe Chloroformlösung wurde durch ein trockenes Faltenfilter gegossen und aus dem Wasserbade bis etwa zur Consistenz von Olivenöl destillirt. Dieser dickliche Rückstand wurde in ein nicht zu tiefes dickwandiges Glasgefäss mit abgeschliffenem Rande gebracht und noch lauwarm unter fortwährendem Rühren so lange mit kleinen Mengen trockenen alkoholfreien Äthers versetzt, als sich die bei jedesmaligem Ätherzusatze ausgeschiedenen weisslichen, weichen Klumpen wieder lösten. Sodann warf ich eine kleine Menge jener Krystalle hinein, die sich aus der ersten Chloroformlösung des rohen Colchicins freiwillig ausgeschieden hatten, bedeckte mit einer geschliffenen, gut schliessenden Glasplatte und liess über Nacht bei Winterkälte stehen. Am nächsten Morgen fand ich eine reichliche Ausscheidung nadelförmiger Krystalle vor, welche sich zum Theile in mässig harten dicken Krusten zum Theile in rosettenförmigen Aggregaten angesetzt hatten.

Nach dem Abgiessen der Mutterlauge wurden diese Krystalle rasch mit dem Pistille zerdrückt, abgesaugt und mehrere Male zwischen feiner Leinwand scharf abgepresst. Aus der Mutterlauge liessen sich durch Einengen und Wiederholung der beschriebenen Operationen noch weitere Mengen dieser Substanz gewinnen, bis schliesslich eine gewisse Menge Lösung verblieb, aus welcher

keine Krystalle erhalten werden konnten. Von dem gewonnenen Producte wurde der grössere Theil aus dicklicher Chloroformlösung unter Ätherzusatz und Einwerfen von Krystallen noch zweimal umkrystallisirt und in diesem Zustande in gut schliessenden Stöpselgläsern an einem dunklen Orte zu weiterem Gebrauche aufbewahrt. Ein kleinerer Theil wurde noch viermal blos aus Chloroform umkrystallisirt, wobei die Lösung jedesmal durch Abdestilliren eines Theiles des zum Auflösen verwendeten Chloroforms bis zur dicklichen Consistenz concentrirt, durch Einwerfen von Krystallen zur Krystallisation angeregt und längere Zeit unterhalb 0° gehalten werden musste. Dabei nahm die Menge der festen Substanz wegen der ausserordentlich grossen Löslichkeit derselben in reinem Chloroform von einer Ausscheidung zur anderen stark ab.

Die Analysen I und II einerseits, III und IV anderseits, wurden an Producten zweier verschiedener Darstellungen ausgeführt.

Diese zweite Colchicinpartie verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. J. Schorm, dem ich dafür an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Ich erhielt es zum Theile als braune Chloroformlösung, zum Theile in Form hübscher, aber gefärbter Krystallaggregate, konnte es jedoch durch das geschilderte Verfahren ohne jede Schwierigkeit in den für die Analyse erforderlichen Zustand von Reinheit bringen.

Die Analyse und das zu beschreibende Verhalten des Körpers zeigten bald, dass in den aus Chloroform ausgeschiedenen Krystallen nicht etwa krystallisirtes Colchicin selbst vorlag, sondern eine Verbindung von Colchicin mit Chloroform nach constanten Verhältnissen.

Nimmt man für Colchicin die im Folgenden begründete Zusammensetzung $C_{22}H_{25}NO_6$, so führen die Analysen der Chloroformverbindung zur Formel $C_{22}H_{25}NO_6 . 2CHCl_3$.

Die Analysen sind an Krystallen ausgeführt, welche bloss durch mehrmaliges scharfes Abpressen getrocknet waren. Es wurde darauf gesehen, dass zwischen Darstellung und Analyse ein möglichst kurzer Zeitraum verfloss. Die Substanz war immer aschefrei.

I. 0·467 Grm. Substanz lieferten mit chlorfreiem Kalk geglüht 0·5951 Grm. AgCl, entsprechend 0·1472 Grm. Cl.

II. 0·3399 Grm. Substanz lieferten nach Kopfer's Methode verbrannt 0·5662 Grm. CO_2 und 0·1238 Grm. H_2O, entsprechend 0·15442 Grm. und 0·0137 Grm. H.

III. 0·4381 Grm. Substanz lieferten mit Kalk geglüht 0·5680 Grm. AgCl, entsprechend 0·1405 Grm. Cl.

IV. 0·2046 Grm. Substanz lieferten nach Kopfer verbrannt 0·3403 Grm. CO_2 und 0·0802 Grm. H_2O, entsprechend 0·09282 Grm. C und 0·00891 Grm. H.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_6.2CHCl_3$
	I	II	III	IV	
C.....	—	45·44	—	45·36	45·15
H.....	—	4·05	—	4·36	4·24
Cl.....	31·53	—	32·07	—	33·35

Wenn auch die vorstehenden Analysenergebnisse vollständig genügend scheinen, um die Constanz der Zusammensetzung der Verbindung und mit Hilfe der mit grösserer Sicherheit ermittelten Formel des Colchicins auch das molekulare Verhältniss zwischen diesem und dem damit verbundenen Chloroform erkennen zu lassen, habe ich dennoch Veranlassung, dieselben eingehender zu discutiren.

Die Chlorzahlen weichen untereinander nur um ein Geringes mehr ab, als die Genauigkeit der Methode gestattet, aber um 1·2%, beziehungsweise 1·7% vom theoretischen Chlorgehalte. Dies erklärt sich dadurch, dass die Substanz durch eine Art von Verwitterungsprocess einen Theil des gebundenen Chloroforms leicht verliert, was trotz der angewandten Vorsicht nicht ganz verhütet werden konnte. Ein solcher Verlust muss die Chlorzahl herabdrücken, die Zahlen für Kohlenstoff aber und Wasserstoff erhöhen. Der Chlorgehalt ist nun thatsächlich niedriger, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt aber nicht um den entsprechenden Betrag höher gefunden worden, als der berechnete. Aus dem Durchschnitte der Chlorgehalte lässt sich berechnen, dass — die Richtigkeit

der Formel $C_{22}H_{25}NO_6 . 2CHCl_3$ vorausgesetzt — 100 Theile der Substanz 1·7 Theile Chloroform verloren haben. Diesem Verluste entspricht eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes auf 46·1% und des Wasserstoffgehaltes auf 4·7%. Meine Analysen ergeben aber im Mittel um 0·7%, beziehungsweise 0·5% niedrigere Zahlen. Der Grund davon liegt in der Anwendung der Kopfer'schen Verbrennungsmethode, welche, wie ich leider erst sehr viel später bemerkt habe, beim Colchicin und den ihm nahe stehenden Substanzen durchwegs zu niedrige Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff liefert. Die Differenz zwischen den nach Kopfer erlangten Zahlen und denjenigen, die aus Verbrennungen mit Bleichromat resultirten, war bei den zahlreichen Bestimmungen, die ich im Verlaufe dieser Untersuchung nach beiden Methoden ausgeführt habe, niemals grösser als 2·1% für den Kohlenstoff und 1% für den Wasserstoff.

Als ich diese unliebsame Entdeckung bezüglich der Kopfer'schen Methode gemacht hatte, war bereits die wärmere Jahreszeit eingetreten und deshalb an eine sofortige Neudarstellung der Chloroformverbindung gar nicht zu denken. Indess soll sie im nächsten Winter wieder vorgenommen werden.

Die Bildung der Chloroformverbindung ist von Wärmeentwickelung begleitet. Als 7 Grm. trockenes Colchicin in 29 Grm. trockenem reinem Chloroform gelöst wurden, stieg die Temperatur von 17° auf 27° C.

Die Verbindung krystallisirt in schwach gelblich gefärbten, nadelförmigen Krystallen, welche, in der Mutterlauge klar und durchsichtig, an der Luft bald opak, perlmutterglänzend werden. Sie riecht, frisch bereitet und auch längere Zeit nachher, nach Chloroform, auch wenn sie noch so sorgfältig und wiederholt abgepresst worden ist. Schon daraus ist zu entnehmen, dass sie leicht Chloroform verliert. In der That nahm der Chlorgehalt eines Präparates, das ich längere Zeit zwischen Filtrirpapier an der Luft liegen liess, und von Zeit zu Zeit analysirte, continuirlich ab. Es enthielt frisch bereitet 32·19% Cl, nach zwei Tagen 20·82%, nach acht Wochen 12·42%. Ein Theil des Chloroforms wird nichtsdestoweniger sehr hartnäckig zurückgehalten. In einer Probe konnte ich nach 36stündigem Erhitzen

auf 100° noch immer Chlor in nicht unbeträchtlicher Menge nachweisen und in einer schlecht schliessenden Pappschachtel über zwei Jahre gelegene Substanz war noch immer stark chlorhaltig.

Dieses Verhalten der Verbindung macht es mehr als wahrscheinlich, dass das von Paschkis analysirte Colchicin noch Chloroform enthielt. Seine aus diesen Analysen abgeleitete Colchicinformel kann demnach schon aus diesem Grunde nicht richtig sein.

Die Fähigkeit des Colchicins sich mit Chloroform zu verbinden und einen Theil davon fest zurückzuhalten, scheint indess auch von anderer Seite übersehen worden zu sein. Auf Houdè's Irrthum habe ich bereits in der Einleitung aufmerksam gemacht. Aus einem von Merk in Darmstadt bezogenen „reinem Colchicin" konnte ich eine nicht unbeträchtliche Menge von Chloroform abscheiden.

Während es schwer ist, der trockenen Verbindung durch blosses Erhitzen das Chloroform ganz zu entziehen, gelingt dies ausnehmend leicht durch die Einwirkung von Wasser. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur scheint sich die Verbindung nur wenig zu lösen. Immerhin färbt es sich gelblich und gibt die charakteristischen Colchicinreactionen. Dies stimmt mit der Angabe Houdè's überein, dass sich sein „krystallisirtes Colchicin" in Wasser schwieriger löse als gewöhnliches. Selbst diese geringe Löslichkeit scheint nur die Folge einer durch das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, bewirkten Zersetzung in Colchicin und abdunstendes Chloroform zu sein. Dass das Wasser so wirkt, ist daraus zu entnehmen, dass kleinere Mengen der Chloroformverbindung das Chloroform ganz verlieren, wenn man mehrere Male im Vacuum Wasser darüber verdunsten lässt. Bei weitem rascher erfolgt die Zerlegung in der Hitze. Werden die Krystalle mit Wasser erwärmt, so schmelzen sie schon unterhalb 50° zu einem schweren, gelben Öle. Erhält man mehrere Minuten im Kochen, so entweicht das Chloroform vollständig. War nicht zu wenig Wasser genommen worden, so tritt schon beim Kochen vollkommene Lösung ein. Bei Anwendung von wenig Wasser behält die Flüssigkeit in der Hitze das Aussehen einer Emulsion, beim Erkalten wird sie

homogen und klar, wenn das Kochen genügend lange fortgesetzt worden war. In beiden Fällen ist der Abdampfrückstand der erhaltenen Lösung vollkommen chlorfrei.

Die Krystalle der Chloroformverbindung lassen beim Reiben oder Zerdrücken im Dunkeln ein auffallend helles, bläulichweisses Licht wahrnehmen. Besonders schön ist diese Erscheinung, wenn man die Substanz vermittels eines Glasstabes an die Wand eines durchsichtigen Glasgefässes andrückt und reibt. Es genügt aber auch schon das Umkehren eines mit der Verbindung nicht ganz gefüllten Stöpselglases, um das Leuchten hervorzurufen. Schüttelt man kräftig, so erscheint das Glas von dem bläulichen Lichte ganz erfüllt. Bei den anderen in dieser Abhandlung beschriebenen Colchicinpräparaten — Colchicin mit inbegriffen — konnte ich Ähnliches nicht bemerken.

Ich erhielt aus 100 Kilogr. Samen 280 Grm. schon ziemlich reines chloroformhältiges Colchicin.[1]

Colchicin. Um aus der Chloroformverbindung das Colchicin selbst zu gewinnen, wurde das Verhalten derselben zu kochendem Wasser benützt. Die zu verarbeitende Menge wurde in einen Kochkolben gebracht, dieser schief gestellt und durch ein entsprechend gebogenes Glasrohr Wasserdampf eingeblasen, derart, dass die sich bildende Flüssigkeit durch den Dampf in fortwährender Bewegung erhalten wurde. Nach kurzer Zeit war alles Chloroform verjagt. Nach dem Erkalten und Umschütteln stellte der Kolbeninhalt eine dicke, hellgelbe, vollkommen klare Lösung von Colchicin in wenig Wasser dar. Daraus wurde das Colchicin durch vollständiges Abdampfen im Vacuum auf flachen Schalen gewonnen, aus denen der gummiartige Rückstand leicht herausgekratzt werden konnte.

Für die Analyse wurde das zerriebene Colchicin bei 100° getrocknet, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass im Vacuum gewichtsconstant geworbene Substanz weder beim Erhitzen auf 100°, noch weiterhin auf 130° einen Gewichtsverlust erlitt. Ich habe bei keiner Darstellung von Colchicin, welches für die Analyse bestimmt war, versäumt, mich zu überzeugen, ob das Präparat chlorfrei war.

---

[1] In bereits theilweise verwittertem Zustande gewogen.

Auch zur Analyse des Colchicins hatte ich anfänglich die anscheinend so bequeme und in zahlreichen Fällen bereits erprobte Kopfer'sche Methode angewendet. Diese Bestimmungen lieferten mir bei Präparaten, die aus verschieden oft umkrystallisirter Chloroformverbindung gewonnen waren, bei Colchicin von drei verschiedenen Darstellungen, endlich bei solchem, zu dessen Reinigung die mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit des Alkaloids in Wasser gedient hatte, Zahlen die untereinander gut übereinstimmten. In fünf Fällen variirte der gefundene Kohlenstoff zwischen 64·24% und 64·57% und blos zweimal erreichte er den Betrag von 64·90%. Die Wasserstoffzahlen bewegten sich zwischen 5·71% und 6·03%. Da diese Werthe sich von den Hübler'schen Mittelzahlen 64·4% und 6·1% nicht sehr entfernen, denen ich aus bereits angegebenen Gründen das grösste Vertrauen entgegenbrachte, hätte ich eigentlich keinen triftigen Grund gehabt, diesen nach Kopfer ausgeführten Analysen zu misstrauen. Im weiteren Verlaufe der Untersuchung stellten sich jedoch zwischen der so ermittelten Zusammensetzung des Alkaloids und der seiner Umwandlungsproducte, zu deren Analyse dieselbe Methode gedient hatte, anscheinend unlösbare Widersprüche heraus. Ich sah mich daher genöthigt, die Analysen durch unbedingt verlässliche, wenn auch weniger bequeme Verfahrungsarten zu controliren. Die Verbrennungen mit Kupferoxyd lieferten ein ähnliches Resultat wie die Kopfer'schen. Nur wenn ich eine besonders lange Kupferoxydschichte anwandte und die Verbrennung sehr langsam vor sich gehen liess, erhielt ich höhere Zahlen. Diese letzteren stimmten gut mit denen überein, die ich erhielt, als ich mit gekörntem Bleichromat in beiderseits offenen Röhren anfangs in Luft, im späteren Verlaufe der Operation in Sauerstoff verbrannte. Das angewandte Bleichromat war vorerst im Sauerstoffstrome so lange geglüht worden, bis eine Blindverbrennung keine Gewichtszunahme des Kaliapparates ergab. Unter den zuletzt angegebenen Bedingungen konnten die Analysen ohne Schwierigkeiten ausgeführt werden. Ich habe mich daher dieser Methode bei der weiteren Untersuchung des Colchicins fast ausschliesslich bedient und nur hie und da eine Verbrennung vermittels Kupferoxyd eingeschoben. Die berührten Widersprüche verschwanden nun vollkommen.

Die Stickstoffbestimmungen wurden zum Theile nach Kjeldahl's Methode ausgeführt, deren Anwendbarkeit in diesem speciellen Falle durch Controlbestimmungen nach Dumas erwiesen wurde. Auch bei den Bestimmungen nach Dumas erwies sich eine lange Kupferoxydschichte und langsames Verbrennen als unbedingt nöthig. Anderenfalls enthielt der Stickstoff ein brennbares Gas und das Resultat fiel beträchtlich zu hoch aus. Liess ich diese Vorsicht nicht ausser Acht, so stimmten die Dumas'schen Zahlen mit den Kjeldahl'schen befriedigend überein.

In der nachfolgenden Zusammenstellung der Analysen des Colchicins bezeichnet I ein Colchicin aus dreimal, II solches aus fünfmal umkrystallisirter Chloroformverbindung; III ist ein von Merk in Darmstadt bezogenes Präparat, das von mir durch das Chloroformverfahren gereinigt wurde. Die Art der Darstellung dieses Merk'schen Colchicins ist mir nicht bekannt. Indess deutet die von mir darin vorgefundene Verunreinigung mit Chloroform an, dass dieses bei der Präparation irgend eine Rolle spielte. Es löste sich übrigens vor der Reinigung nicht klar in Wasser und gab eine schwache grüne Eisenreaction, die reinem Colchicin nicht zukömmt.

Die analysirten Proben hinterliessen in keinem Falle eine wägbare Menge Asche.

I. 0·1593 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·3876 Grm. CO_2 und 0·0948 Grm. H_2O, entsprechend 0·10571 Grm. C und 0·01053 Grm. H.

II. *a)* 0·2105 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5088 Grm. CO_2 und 0·122 Grm. H_2O, entsprechend 0·13876 Grm. C und 0·01356 Grm. H.

II. *b)* 0·1981 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·4789 Grm. CO_2 und 0·1153 Grm. H_2O, entsprechend 0·13061 Grm. C. und 0·01281 Grm. H.

II. *c)* 0·6219 Grm. trockener Substanz lieferten nach Dumas verbrannt 20 CC. feuchten Stickstoffs von 22° C. bei einem Barometerstande von 748^{mm}, abgelesen bei 22° C. auf Messingscala, entsprechend einem reducirten Volum von 17·68 CC. N = 0·0222 Grm. N.

II. *d)* 0.3298 Grm. trockener Substanz lieferten nach Dumas verbrannt 11 CC. feuchten Stickstoffs bei 22·3° C. und einem Barometerstande von 743·7^{mm}, abgelesen bei 25° C. auf Messingscala, entsprechend einem reducirten Volum von 9·64 CC. N = 0·0120 Grm. N.

II. *e)* 0·914 Grm. trockener Substanz, nach Kjeldahl analysirt, verbrauchten 6·7 CC. Salzsäurelösung vom Titre 0·00497 Grm. N; die durch einen Blindversuch gefundene Correctur für den Ammoniakgehalt der Materialien betrug 0·002 Grm. N; demnach enthielt die Substanz 0·0313 Grm. N.

II. *f)* 1·0382 Grm. trockener Substanz, nach Kjeldahl analysirt, verbrauchten 7·5 CC. Salzsäurelösung vom Titre 0.00497 Grm. N; die Correctur für den Ammoniakgehalt der Materialien betrug 0·002 Grm. N; demnach enthielt die Substanz 0·0353 Grm. N.

III. 0·214 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5179 Grm. CO_2 und 0·12528 Grm. H_2O, entsprechend 0·14125 Grm. C und 0·01392 Grm. H.

In 100 Theilen:

	Gefunden								
	I	II*a*	II*b*	II*c*	II*d*	II*e*	II*f*	III	Mittel
C	66·36	65·92	65·93	—	—	—	—	66·00	66·05
H	6·61	6·44	6.47	—	—	—	—	6·50	6·57
N	—	—	—	3·57	3·64	3·42	3·40	—	3·50

	Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_6$
C ...	66·15
H ...	6·28
N ...	3·52
O ...	24·05

Wenn mich nun auch die mitgetheilten Analysenergebnisse bereits vollauf berechtigten für das Colchicin die Formel $C_{22}H_{25}NO_6$ anzunehmen, habe ich doch, um an Sicherheit für meine Annahme zu gewinnen und einen weiteren Beweis für die Einheitlichkeit des nach dem Chloroformverfahren dargestellten

Colchicins zu erhalten, versucht einen Theil des mit I bezeichneten Colchicins nach einem anderen Verfahren in Fractionen zu zerlegen, um dieselben in Zusammensetzung und Eigenschaften miteinander zu vergleichen. Die Grundlage dieses neuen Verfahrens bildet die Beobachtung, dass concentrirtere wässerige Colchicinlösungen beim Erwärmen einen Theil der gelösten Substanz fallen lassen.

100 CC. 16procentiger Colchicinlösung wurden in einem eprouvettenartig geformten Gefässe im Wasserbade allmälig erhitzt. Bei 62° wurde die vorher ganz klare, hellgelbe Flüssigkeit trübe, und es schied sich allmälig am Boden des Gefässes ein schweres, gelbes, stark lichtbrechendes Öl von dicklicher Consistenz ab. Da mir bei einem Vorversuche das Minimum der Löslichkeit zwischen 80° und 85° C. zu liegen schien, liess ich die Temperatur des Wasserbades bis auf 82° steigen und eine Stunde etwa auf diesem Punkte verharren. Die beiden Schichten liessen sich nun gut voneinander trennen. Die obere wässerige enthielt noch 12 Procent Colchicin, das Öl aber 55 Procent. Diese Ausscheidung, durch Trocknen im Vacuum zuletzt bei 100° vom Wasser befreit, lieferte das zur Analyse IV*a* verwendete Colchicin. Indem von der Mutterlauge der ersten Fraction im Vacuum ein Theil des Wassers abdestilirt und der Rest abermals auf 82° C. erwärmt wurde, erhielt ich eine zweite und in genau derselben Weise noch drei weitere Fractionen und circa 5 CC. Mutterlauge von der letzten Ausscheidung. Die Analyse der fünften Fraction ist unter IV*b* und IV*c* mitgetheilt.

Weder in den Eigenschaften noch in der Zusammensetzung konnte ein Unterschied zwischen der ersten und letzten Fraction wahrgenommen werden.

IV*a*. 0·2365 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5713 Grm. CO_2 und 0·1363 Grm. H_2O, entsprechend 0·15581 Grm. C und 0·015144 Grm. H.

IV*b*. 0·2572 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·6219 Grm. CO_2 und 0·1528 Grm. H_2O, entsprechend 0·16961 Grm. C und 0·016978 Grm. H.

IV*c*. 0·2893 Grm. trockener Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0·6976 Grm. CO_2 und 0·172 Gr. H_2O, entsprechend 0·1903 Grm. C und 0·01911 Grm. H.

In 100 Theilen:

	IV*a*	IV*b*	IV*c*
C	65·86	65·95	65·79
H	6·40	6·60	6·61

Es stimmt demnach die Zusammensetzung der am weitesten auseinanderliegenden Fractionen nicht bloss untereinander überein, sondern auch mit der des Präparates, aus dem sie erhalten worden waren.

Die von mir bei der Analyse des Colchicins erhaltenen Werthe weichen von allen durch andere Autoren gefundenen erheblich ab. Am nächsten kommen sie noch den von Hübler angegebenen. Zum Vergleiche lasse ich die von anderen gefundenen Mittelzahlen hier folgen:

	Baumeister	Aschoff	Hübler	Hertel	Paschkis
C ...	54·97	55·2	64.4	59·91	61·29
H ...	7·45	6·2	6·1	6·66	6·60
N ...	13·00	2·8	4·6	4·04	4·61

Ich habe bereits in der Einleitung bemerkt, dass ich bloss Hübler's Colchicin für eine reine Substanz halte. Wenn seine Analysen von den meinigen nicht unbeträchtlich abweichen, so kann der Grund nur in den angedeuteten Schwierigkeiten gefunden werden, die sich der Analyse der Substanz entgegenstellen, von Hübler aber übersehen worden sein müssen. In Bezug auf fast alle anderen Stücke stimmen meine Beobachtungen über das Colchicin mit denen Hübler's überein.

Ich erhielt das Colchicin immer nur als eine gummiartige rissige Masse, in kaltem Wasser langsam, aber in jedem Verhältnisse löslich. Die sehr concentrirten Lösungen sind honig- bis syrupdick. Aber auch eine bloss 16procentige Lösung zeigt bereits merkliche Viscosität. In warmem Wasser löst es sich weniger als in kaltem. Bei 82° enthält die gesättigte Lösung bloss circa 12 Procent der Substanz. Werden concentrirtere Lösungen erwärmt, so scheidet sich ein Theil des Colchicins als Öl aus. Beim Erkalten verschwindet die scharfe Grenze zwischen der öligen und wässerigen Schichte, und das ganze sieht sich nun so an, als ob eine sehr concentrirte Lösung mit einer verdünnteren

überschichtet worden wäre. Beim Schütteln wird die erkaltete Flüssigkeit wieder homogen. Das in der Wärme ausgeschiedene ölige Colchicin enthält circa 45 Procent Wasser. Alkohol und Chloroform lösen das Alkaoid ausnehmend leicht und in jedem Verhältnisse, alkoholfreier, trockener Äther fast gar nicht, Benzol in der Kälte kaum, reichlicher in der Hitze. Beim Erkalten der heissen Benzollösung scheidet sich die gelöste Substanz wieder amorph aus.

Mein Colchicin besass eine auch in compacten Stücken hellgelbe Farbe und lieferte ein gelblich weisses Pulver, viel heller von Farbe als Schwefel. Am Lichte färbte es sich dunkler. Vor Licht geschützt veränderte es sich auch nach Jahren nicht. Es war leicht zerreiblich und wurde beim Reiben stark elektrisch.

Eine Probe, welche vorher getrocknet worden war, indem ich durch das mit Substanz gefüllte auf 110° erhitzte Röhrchen einen langsamen Strom getrockneter Luft hindurchstreichen liess, schmolz in geschlossener Capillare bei 143—147°. Der Schmelzpunkt liess sich nicht schärfer bestimmen, da die Substanz allmälig erweichte. Weniger sorgfältig getrocknetes Colchicin schmolz bei 140—145° C. Nach Hübler erweicht die Verbindung schon bei 130° und schmilzt bei 140°.

Von einem eigenthümlich widerlichen Geruche, wie ihn Paschkis am Colchicin bemerkt haben will, konnte ich an reinen Präparaten nichts wahrnehmen. Sie rochen in trockenem Zustande kaum, in feuchtem beim Erwärmen eben merklich aromatisch, etwa heuartig. Rohes Colchicin allerdings verbreitet beim Erwärmen seiner Lösung einen penetranten unangenehmen Geruch. Das Colchicin schmeckt intensiv bitter.

Durch die stärkeren Mineralsäuren werden Colchicinlösungen intensiv und rein gelb gefärbt. Die Färbung tritt auch noch bei sehr grosser Verdünnung deutlich hervor.

Eine ähnliche, aber nicht so empfindliche Gelbfärbung bewirken die verdünnten Lösungen der Alkalihydroxyde, während die concentrirten einen gelblichen harzigen Niederschlag hervorrufen.

Das Colchicin scheint durch viele leicht lösliche Metallverbindungen aus seinen concentrirteren Lösungen „ausgesalzen“

zu werden. Ich glaube nicht zu irren, wenn ich die amorphen Fällungen, die man z. B. auf Zusatz von gesättigten Lösungen der Alkalicarbonate, Alkaliacetate, leicht löslicher Nitrate, Kupferchlorid, Zinkchlorid und Cadmiumsulfat erhält, und die sich auf Zusatz von Wasser leicht wieder lösen, von diesem Gesichtspunkte aus auffasse.

Zum Vergleiche mit den Angaben Anderer habe ich das Verhalten des Colchicins an den üblichen Alkaloid-Reagentien geprüft.

Concentrirte Salpetersäure löste dasselbe mit violetter Farbe, die allmälig in Gelb überging; überschüssige Natronlauge bewirkte sodann rothgelbe Färbung.

Concentrirte, mit einer Spur Salpetersäure oder eines festen Nitrates vesetzte Schwefelsäure löste ein Körnchen Colchicin vorerst mit gelbgrüner Farbe, die durch Grün, Blaugrün, Blau, Violett, Weinroth in Gelb überging, worauf überschüssige Natronlauge zur verdünnten Flüssigkeit hinzugesetzt, eine haltbare, schön rothe Färbung bewirkte.

Festes Alkaloid gab mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, die beim Erhitzen roth wurde.

Bromwasser rief sowohl in neutraler als auch in saurer Lösung einen gelblichen, Jodjodkalium nur in saurer einen braunen Niederschlag hervor. Beide Füllungen entstehen noch bei sehr starker Verdünnung.

Eisenchlorid bewirkte in neutraler oder in der mit Salzsäure versetzten Lösung keinerlei Veränderung. Wurde jedoch die salzsaure Lösung nach Zusatz von Eisenchlorid einige Minuten lang gekocht, so färbte sie sich je nach der Concentration grün bis undurchsichtig schwarzgrün. Die Färbung wurde während des Erkaltens dunkler. Als nach dem Erkalten mit Chloroform geschüttelt wurde, färbte sich dasselbe je nach seiner Menge und der Intensität der vorherigen Grünfärbung bräunlich, granatroth oder selbst undurchsichtig dunkel. Die darüber stehende Flüssigkeit wurde bedeutend heller, aber niemals ganz entfärbt. In dieser Form ist die Reaction äusserst empfindlich und gleichzeitig sehr charakteristisch. Sie gehört eigentlich nicht dem Colchicin an, sondern den Substanzen — Colchicein und anderen — die daraus beim Kochen mit Säuren entstehen.

Quecksilberchlorid bewirkte in neutraler Lösung bloss eine Trübung, in der mit Salzsäure angesäuerten einen starken citronengelben Niederschlag auch bei grosser Verdünnung.

Platinchlorid rief in reiner Colchicinlösung unter keinen Umständen eine Veränderung hervor.

Auf Zusatz von schwach salzsaurer Colchicinlösung zu überschüssiger Goldchloridlösung wurde eine lebhaft gelbe, anfangs amorphe, später krystallinische Verbindung gefällt, die unter dem Mikroskope in Form büschelig oder warzig vereinigter Nädelchen gesehen wurde. In Alkohol war sie leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser schied sich unter theilweiser Lösung Gold aus.

Cadmiumjodid bewirkte einen gelblichweissen Niederschlag in neutraler, einen lebhaft citronengelben in schwach saurer Lösung, Kaliumwismutjodid eine rothe bis rothgelbe Fällung in saurer, Kaliumquecksilberchlorid eine gelbe in saurer Lösung. In neutraler Lösung bewirkte das letzte Reagens keinen Niederschlag. Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure gaben gelbe Niederschläge in salzsaurer Lösung, bloss letztere auch in neutraler.

Kaliumchromat und Kaliumbichromat liessen die Colchicinlösung klar, ein Gemisch von Kaliumchromat und Schwefelsäure aber rief eine amorphe, schmutzig-orangegelbe Fällung hervor.

Gerbsäure fällte aus neutraler und salzsaurer Lösung des Alkaloids auch in grosser Verdünnung einen weissen Niederschlag.

Pikrinsäure liess neutrale und saure Colchicinlösung unverändert.

Wässerige Phenollösung rief eine starke milchige Trübung hervor; nach einiger Zeit schieden sich gelbe harzige Tröpfchen ab. Diese Reaction ist ziemlich empfindlich.

Das Colchicin ist entgegen allen älteren Angaben optisch activ. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab. Eine eingehendere Untersuchung der optischen Eigenschaften des Colchicins und seiner Derivate möchte ich mir noch vorbehalten.

Colchicingoldchlorid. Die Untersuchung der bereits kurz erwähnten Goldverbindung des Colchicins hat das Ergebniss der Analysen des freien Alkaloids bestätigt und zugleich indirect gezeigt, dass dem Colchicin die Fähigkeit zukomme, sich

mit Chlorwasserstoffsäure zu einem Salze zu verbinden. Es unterscheidet sich in dieser Richtung von anderen Alkaloiden nur insofern, als der basische Charakter in ihm nur in sehr abgeschwächtem Grade hervortritt.

Um das Goldsalz darzustellen, wurde zu überschüssiger Goldchloridlösung unter fortwährendem Rühren mit wenig Salzsäure versetzte Colchicinlösung eingetropft, der entstandene Niederschlag nach 5—10 Minuten abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf eine Thonplatte gestrichen und schliesslich für die Analyse neben Kalk und Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz stehen gelassen. In diesem Zustande war die Verbindung wasserfrei.

Die Proben, welche zu den unter I, II und III angeführten Analysen dienten, waren aus Colchicin dargestellt, das gelegentlich der Analysen des freien Alkaloids mit denselben Ziffern bezeichnet worden ist.

I. 0·2149 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·2818 Grm. CO_2 und 0·0718 Grm. H_2O, entsprechend 0.07679 Grm. C und 0·00798 Grm. H, ausserdem 0·0567 Grm. Au.

II*a*. 0·1719 Grm. trockener Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0·0454 Grm. Gold.

II*b*. 0·1916 Grm. trockener Substanz verbrauchten mit chlorfreiem Kalk geglüht und nach Volhard titrirt 10·8 CC. Silberlösung vom Titre 0·003431 Grm. Cl, entsprechend 0·037055 Grm. Cl.

III. 0·1491 Grm. trockener Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0397 Grm. Gold.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_6.HCl.AuCl_3$
	I	II*a*	II*b*	III	
C	35·77	—	—	—	35·74
H.....	3·71	—	—	—	3·54
Cl	—	—	19·34	—	19·20
Au....	26·40	26·41	—	26·63	26·62

Aus den Goldbestimmungen lässt sich für die Verbindung als Minimalwerth des Molekulargewichtes die Zahl 741 berechnen,

für das freie Colchicin 402·3. Die auf die Formel $C_2H_{25}NO_6$ gegründete Rechnung verlangt die Zahlen 736·8, beziehungsweise 398·1.

Es scheint indess noch eine zweite Goldverbindung zu existiren. Man erhält sie, wenn man zu einem Überschuss von schwach salzsaurer Colchicinlösung Goldchlorid hinzufügt.

Eine schwach salzsaure Lösung von reinem Colchicin wurde mit einem Viertel jener Menge Goldchlorid versetzt, die zur Bildung des vorbeschriebenen normalen Salzes nöthig gewesen wäre. Dadurch wurde ein weicher, dunkel orangefarbiger Niederschlag gefällt, welcher allmälig erhärtete, ohne jedoch krystallinisch zu werden. Er enthielt 48·5% C, 4·92% H und 15·57% Au. Seine Zusammensetzung entsprach nur in sehr grober Annäherung der Formel $(C_{22}H_{25}NO_6HCl)_2AuCl_3$, welche 45% C, 4·44% H und 15·86% Au verlangt. Ich bin dieser Sache vorläufig nicht weiter nachgegangen.

Die Existenz zweier derartig zusammengesetzter Goldsalze kann auf verschiedene Weise gedeutet werden. Entweder kommt dem Colchicin die Formel $C_{44}H_{50}N_2O_{12}$ zu, und sein Chlorhydrat $C_{44}H_{50}N_2O_{12}.2HCl$ ist im Stande sich mit einem Molekül Goldchlorid zum amorphen Salze zu vereinigen, mit zweien zur normalen krystallisirten Doppelverbindung, oder das amorphe Colchicingoldchlorid ist eine Verbindung von einem Molekül normalem Goldsalze mit einem Moleküle Colchicinchlorhydrat, in welchem Falle dem Colchicin die Formel $C_{22}H_{25}NO_6$ erhalten bliebe. Die Frage muss vorläufig offen bleiben, bis andere Beobachtungen gestatten, eine Entscheidung zu treffen. Der Einfachheit halber will ich vorläufig das kleinere Molekulargewicht als das richtige annehmen.

Colchicein. Zur Darstellung von Colchicein wurde reines Colchicin in der 60fachen Menge Wasser gelöst, dem 0·2 Procent concentrirter Schwefelsäure oder ein Procent Salzsäure von der Dichte 1·15 hinzugesetzt war und auf dem Sandbade zum Kochen erhitzt. In den Fällen, wo es mir auch um die Gewinnung der flüchtigen Producte zu thun war, war der Kolben mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden. Nachdem die schön gelbe, klare Lösung $1\frac{1}{2}$—2 Stunden ruhig gekocht hatte, trat plötzlich Stossen ein, so dass das Feuer entfernt werden musste; die

Flüssigkeit erfüllte sich nun fast momentan mit einer reichlichen Menge weisser Nädelchen reinen Colchiceins. Mitunter schied sich die Verbindung auch in Form öliger Tröpfchen aus. Dann genügte das Hineinwerfen einer Spur krystallisirten Productes, um in kürzester Zeit die Ausscheidung in ein Haufwerk von Krystallnadeln umzuwandeln. Der Kolben wurde mit kaltem Wasser abgekühlt, der Krystallbrei an der Pumpe abgesaugt und bis zum Verschwinden der Schwefelsäure- oder Salzsäurereaction mit Wasser gewaschen. Bei Anwendung von reinem Colchicin war das Product sofort vollkommen rein; es änderte seine Zusammensetzung und Eigenschaften auch durch vielfaches Umkrystallisiren nicht. Durch Eindampfen, beziehungsweise durch Einengen vermittelst Destillation konnte noch eine zweite und dritte Ausscheidung von Colchicein gewonnen werden. Ein letzter kleiner Rest, der aber bereits gefärbt war, wurde in den Fällen, wo es sich um die Gewinnung des ganzen gebildeten Colchiceins handelte, der zuletzt verbleibenden sauern Mutterlauge durch Chloroform entzogen.

Die Bildung eines dunklen Harzes, wie sie von mehreren Chemikern beobachtet worden ist, konnte ich, so oft reines Colchicin verarbeitet wurde, niemals, auch nicht in Spuren, bemerken. Das Harz entsteht demnach wirklich, wie ich vermuthungsweise schon früher ausgesprochen habe, aus einer fremden, in unvollkommen gereinigtem Colchicin enthaltenen Substanz.

Bei Verarbeitung von reinem Colchicin konnte ich wohl einen nicht eben starken eigenthümlichen Geruch wahrnehmen, aber durchaus keinen scharfen, stechenden. Wurde jedoch rohes oder unvollkommen gereinigtes Alkaloid mit verdünnten Säuren gekocht, dann trat ein höchst penetranter Geruch hervor, verschieden von dem, den die Lösung vor dem Säurezusatze beim Erwärmen gezeigt hatte.

Das Colchicein ist indess nicht das einzige Product der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Colchicin. In der überdestillirten Flüssigkeit konnte ich neben einer geringen Menge einer sauren Substanz, die der weiteren Einwirkung der Säure auf Colchicein ihre Entstehung verdankt, Methylalkohol nachweisen. In der Mutterlauge der letzten Colchicinausscheidung

verblieb nach dem Ausschütteln mit Chloroform eine nicht grosse Menge von Sulfaten, beziehungsweise von Chlorhydraten einer oder zweier neuer Verbindungen von ausgesprochen basischem Charakter zurück, deren Entstehung mit der flüchtigen Säure zusammenhängt. Wurde mit Chlorwasserstoffsäure gearbeitet, dann konnten die Chlorhydrate als gummiartiger Abdampfrückstand, der sich im Wasser mit intensiv gelber Farbe vollkommen löste, erhalten werden. Es ist dies dieselbe Substanz, von der ich früher[1] vermuthet habe, dass sie Hertel als chlorfrei analysirt hat. Mit diesen Substanzen, welche aus einer weiteren Veränderung des Colchiceins hervorgehen, will ich mich indess erst in einer binnen Kurzem zu veröffentlichenden Abhandlung beschäftigen.

Hier möchte ich bloss noch die Abscheidung und den Nachweis des Methylalkohols beschreiben. Nachdem bei der ersten Destillation und den nachfolgenden der Mutterlaugen der späteren Colchiceinausscheidungen zusammen etwa die Hälfte der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge übergegangen war, wurde der Methylalkohol durch die bekannte systematische Reihe von Destillationen, zuletzt unter Zuhilfenahme von calcinirter Potasche abgeschieden. Er siedete getrocknet bei 63—67° C. Das daraus durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure erhaltene Jodür siedete constant bei 43—44° C., war demnach unzweifelhaft Methyljodür.

In einem Falle habe ich die Menge der einzelnen Producte zu bestimmen versucht. Ich erhielt aus 32·9 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure gewichtsconstant gewordenen Colchicins 28·9 Grm. vacuumtrockenes Colchicein, 2 Grm. Gemisch der neuen Basen und 6·6 Grm. Methyljodür, entsprechend 1·5 Grm. Methylalkohol. Das Basengemisch war erhalten worden, indem die schwefelsaure mit Chloroform ausgeschüttelte Lösung mit Natriumcarbonat versetzt wurde, solange sich der entstehende Niederschlag noch vermehrte, worauf ich nach dem Eintrocknen der ganzen Masse im Vacuum mit absolutem, heissem Alkohol mehrmal extrahirte. Der nicht ganz aschefreie, vacuumtrockene Abdampfrückstand des alkoholischen Extractes wurde gewogen. Bei der Abscheidung des Methyljodürs waren seiner grossen

[1] Monatschr. f. Ch. **1883**, 162.

Flüchtigkeit entsprechend beträchtliche Verluste nicht ausgeschlossen.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass lufttrockenes oder auch durch blosses Abpressen getrocknetes Colchicein im Vacuum bei Zimmertemperatur oder unter gewöhnlichem Drucke bei 100° seiner nicht grossen Hygroscopicität entsprechend einen bloss minimalen Gewichtsverlust erleidet, wurde die Substanz für die Analyse durch Trocknen bei 100° vorbereitet.

Mit I ist in nachfolgendem Colchicein bezeichnet, welches sich bei jener Darstellung, deren Ausbeute vorhin angegeben worden ist, zuerst ausgeschieden hatte und ohne weitere Reinigung analysirt wurde, mit II dasselbe Colchicein, jedoch fünfmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, mit III Colchicein einer anderen Darstellung, welches nicht umkrystallisirt wurde. Die analysirten Proben waren aschefrei.

I*a*. 0·3057 Grm. trockener Substanz mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0·7167 Grm. CO_2 und 0·1832 Grm. H_2O, entsprechend 0·19546 Grm. C und 0·020355 Grm. H.

I*b*. 0·1821 Grm. trockener Substanz mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0·4275 Grm. CO_2 und 0·1031 Grm. H_2O, entsprechend 0·11659 Grm. C und 5·01146 Grm. H.

I*c*. 0·8548 Grm. trockener Substanz, nach Kjeldahl analysirt, verbrauchten 6·13 Grm. Salzsäurelösung vom Titre 0·00497 Grm. N. Die Correctur für den Ammoniakgehalt der Materialien betrug 0·002 Grm. N. Demnach enthielt die Substanz 0·02847 Grm. N.

II*a*. 0·9702 Grm. trockener Substanz, nach Kjeldahl analysirt, verbrauchten 7 Grm. Salzsäurelösung vom Titre 0·00497 Grm. N. Die Correctur für den Ammoniakgehalt der Materialien betrug 0·002 Grm. Demnach enthielt die Substanz 0·0328 Grm. N.

II*b*. 0·2705 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·633 Grm. CO_2 und 0·1551 Grm. H_2O, entsprechend 0·17263 Grm. C und 0·01723 Grm. H.

III. 0·215 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5022 Grm. CO_2 und 0·1213 Grm. H_2O, entsprechend 0·01348 Grm. H und 0·13696 Grm. C.

In 100 Theilen:

	Gefunden						
	I*a*	I*b*	I*c*	II*a*	II*b*	III	Mittel
C	63·94	64·03	—	—	63·82	63·71	63·88
H	6·65	6·29	—	—	6·37	6·27	6·39
N	—	—	3·33	3·38	—	—	3·35

Berechnet für $(C_{21}H_{23}NO_6)_2.H_2O$
C... 63·94
H... 6·15
N... 3·56
O... 26·35

Zum Vergleiche folgen die von anderen, bezüglich der Zusammensetzung des Colchiceins gemachten Angaben.

	Oberlin	Hübler	Hertel	Paschkis
C ...	62·67	64·4	62·72	64·24
H ...	6·56	6·1	6·62	6·39
N ...	4·30	4·5	4·79	4·61

Das Colchicein verliert sein Krystallwasser erst zwischen 140—150°. Im Vacuum oder bei 100° C. bleibt sein Gewicht constant.

1·2805 Grm. bloss durch mehrmaliges scharfes Abpressen zwischen Papier getrocknetes Colchicein hatten nach sechsstündigem Erhitzen auf 100° bloss 0·0002 Grm. verloren, bis zur Gewichtsconstanz auf 140—150° erhitzt 0·0284 Grm. oder 2·20%.

0·3020 Grm. Colchicein einer anderen Darstellung verloren bei 150° C. 0·0072 Grm. oder 2·38%.

Demnach wurden im Mittel 2·29% H_2O gefunden, während die Formel $(C_{21}H_{23}NO_6)_2.H_2O$ 2·28% verlangt.

Das entwässerte Colchicein krystallisirt aus heissem Wasser wieder mit allen Eigenschaften des wasserhältigen.

Meine Beobachtungen stimmen mit den vorhandenen älteren Angaben bezüglich des Wassergehaltes des Colchiceins nur

theilweise. Paschkis fand, dass Colchicein bei 112° 2·39% an Gewicht verliere. Dies stimmt, abgesehen von der zu niedrig angegebenen Temperatur mit meinem Befunde sehr gut. Die von Paschkis und Hübler angenommene Formel $C_{17}H_{19}NO_5$ liesse bei einem Gehalt von $^1/_2$ Mol. H_2O einen Gewichtsverlust von 2·77% erwarten.

In auffallendem Widerspruche mit den Beobachtungen von Paschkis und mir steht jedoch Hertel's Angabe. Er will im Mittel 11% Wasser im Colchicein gefunden haben, welche bei 110° C. entweichen. Die von ihm aufgestellte Colchiceinformel $C_{17}H_{21}NO_5 . 2H_2O$ verlangt 11·37% H_2O.

Das Colchicein bildet, aus Wasser rasch auskrystallisirt, glänzende weisse Nädelchen mit kaum merklichem, gelblichem Stich. Bei langsamem Erkalten einer in der Hitze gesättigten, schwach alkoholischen Lösung oder bei allmäligem Abdunsten einer ammoniakalischen wurden grössere zu Büscheln vereinigte Nadeln, niemals aber messbare Krystalle erhalten. Der Schmelzpunkt des krystallwasserhältigen Colchiceins wurde in offener Capillare bei 139—141° C., in geschlossener bei 156—162° gefunden. Auch diese Substanz erweicht bereits einige Grade vor dem eigentlichen Schmelzpunkte. Namentlich in geschlossener Capillare schmolz sie sehr unscharf. Das entwässerte Colchicein erweichte eben merklich bei 161°, und war bei 172° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen.

Das Colchicein löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Chloroform, fast nicht in trockenem alkoholfreiem Äther und Benzol. Die Lösungen, besonders die concentrirten, waren immer gelblich gefärbt. Neutrale Lakmustinktur wird weder von wässriger oder alkoholischer Colchiceinlösung, noch beim Schütteln mit feinzerriebenem festem Colchicein irgendwie verändert. Mineralsäuren lösen es mit intensiv gelber Farbe, je nach ihrer Concentration mehr oder weniger leicht. Die Temperaturerhöhung, die ich beim Lösen von Colchicein in Salzsäure beobachtete — 7 Grm. der Substanz in 20 CC. Salzsäure vom spec. Gew. 1·15 gelöst erhöhten deren Temperatur von 17·5° auf 24·5° C. — spricht für die Existenz von Verbindungen des Colchiceins mit Säuren. Jedenfalls sind sie, wenn sie existiren, sehr leicht zersetzlich. Die Lösung des Colchiceins

in starker Salzsäure lässt beim Verdünnen mit Wasser den grössten Theil der gelösten Substanz wieder fallen. Die Lösungen der Alkalihydroxyde und Alkalicarbonate, sowie wässeriges Ammoniak lösen den Körper mit hellgelber Farbe. Gegen concentrirte Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure und concentrirte Schwefelsäure verhält sich Colchicein genau so wie Colchicin. Die wässerige, bei der geringen Löslichkeit der Verbindung allerdings sehr verdünnte Lösung gibt mit Jodjodkalium Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Cadmiumjodid, Phosphorwolframsäure, Pikrinsäure und angesäuerte Kaliumchromatlösung keinen Niederschlag. Nur Bromwasser, Phosphormolybdänsäure und wässeriges Phenol bewirken in einer neutralen, kalt gesättigten Colchiceinlösung, die ersteren einen geringen Niederschlag, das letztere eine milchige Trübung. In einer vermittels verdünnter Salzsäure hergestellten Colchiceinlösung werden durch Bromwasser, Jodjodkalium, Quecksilberchlorid, Cadmiumjodid, Kaliumquecksilberjodid, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, wässerige Phenollösung und Gerbsäure starke Niederschläge hervorgerufen, welche äusserlich von den entsprechenden Colchicinfällungen nicht zu unterscheiden sind. Aus concentrirter, stark salzsaurer Colchiceinlösung fällt Goldchlorid eine amorphe, gelbe Goldverbindung, die man in hübschen orangefarbigen Nadeln erhalten kann, wenn man die Concentration so wählt, dass sich das Doppelsalz nicht sofort ausscheidet.

Eisenchlorid bewirkt sofort grünbraune Trübung in der neutralen, wässerigen, klare grüne bis schwarzgrüne Färbung in der salzsauren Colchiceinlösung. Schütteln mit Chloroform hat sodann die bereits beim Colchicin geschilderte Wirkung. Die gefärbte Chloroformschichte enthält eine eisenhältige Substanz. Neutrale alkoholische Colchiceinlösung wird durch wenig Eisenchlorid granatroth, auf weiteren Zusatz des Reagens dunkelgrün gefärbt.

Da das unveränderte Colchicein durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, das durch Säurewirkung zersetzte aber grün, ist es leicht bei Beachtung der vorhandenen Angaben über das Verhalten gegen Eisenchlorid sich ein Urtheil darüber zu bilden, ob die von anderen Chemikern beschriebenen Colchicine dieser Art von Veränderung entgangen waren oder nicht.

Die braunen Flecken, welche nach Hübler feuchtes Colchicein auf Filtrirpapier erzeugt, rühren vom Eisengehalte desselben her. Gut gewaschenes Papier wird, wenn man das Licht fernhält, nicht gefärbt. Es ist unmöglich, weisses Colchicein zu gewinnen, wenn man sich bei der Präparation ungewaschenen Papieres bedient.

Bleiacetat und Kupferacetat rufen in wässeriger Colchiceinlösung, das eine eine weisse, das andere eine gelbgrüne Fällung hervor.

Versetzt man eine möglichst gesättigte Lösung von Colchicein in Ammoniak mit verdünnter Salpetersäure solange der entstehende Niederschlag sich eben noch löst, und fügt dann Silbernitrat hinzu, so erhält man eine leicht zersetzliche Silberverbindung in Form eines amorphen gelben Niederschlages.

Im Sonnenlichte färbt sich das Colchicein bald gelb.

Das Colchicein ist optisch activ. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab.

Colchiceingoldchlorid. Colchicein wurde in mässig starker Salzsäure gelöst und Goldchloridlösung hinzugefügt, die so stark sauer war, dass ich nicht befürchten musste, durch die Wirkung des Wassers freies Colchicein in den Niederschlag zu bekommen. Die erhaltene orangegelbe Fällung wurde abgesaugt, erst mit salzsäurehältigem, sodann mit reinem Wasser gewaschen, auf eine Thonplatte gestrichen und schliesslich für die Analyse bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum neben Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

Die beiden nachfolgenden Analysen wurden an Präparaten ausgeführt, die aus Colchicein verschiedener Dastellung gewonnen waren.

I. 0·2416 Grm. trockener Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0·3080 Grm. CO_2 und 0·0748 Grm. H_2O, entsprechend 0·0840 Grm. C und 0·00831 Grm. H, ausserdem 0·0652 Grm. Au.

II. 0·2711 Grm. trockener Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0·3431 Grm. CO_2 und 0·0813 Grm. H_2O, entsprechend 0·09357 Grm. C und 0·00901 Grm. H, ausserdem 0·0730 Grm. Au.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_6.HCl.AuCl_3$
	I	II	Mittel	
C...	34·77	34·52	34·65	34·78
H...	3·44	3·33	3·38	3·32
Au..	27·03	26·93	26·98	27·16

Aus der Analyse des Colchiceingoldchlorids folgt als Molekulargewicht dieser Verbindung die Zahl 727·2, des Colchiceins 388·5, während die Rechnung für die Formeln $C_{21}H_{23}NO_6$ und $C_{21}H_{22}NO_6 . HCl . AuCl_3$ die Werthe 393·1 und 722·8 verlangt.

Colchiceinkupfer. Es schien mir noch wünschenswerth, die zuerst von Hübler dargestellte Kupferverbindung des Colchiceins zu untersuchen, um die Zahl der durch Metall substituirbaren Wasserstoffatome im Moleküle des Colchiceins zu erfahren. Unter all den Verbindungen, die das Colchicein als saure oder vielleicht richtiger als phenolartige Substanz charakterisiren, schien mir gerade diese am geeignetsten, denn sie ist die einzige, die in Krystallen erhalten werden kann und überdies leicht rein zu gewinnen. Reines Colchicein wurde mit vollkommen ausgewaschenem braunen Kupferhydroxyd, welches in Alkohol aufgeschlämmt war, mehrere Stunden unter öfterem Umrühren im Wasserbade erwärmt, filtrirt und das dunkelgrüne Filtrat bis zur Trübung mit heissem Wasser versetzt und noch weiterhin bis zur fast vollkommenen Abscheidung der Verbindung erhitzt. Das Verfahren weicht von Hübler's Vorschrift kaum ab. Die Verbindung zeigte unter dem Mikroskope quadratische Formen. Sie änderte ihre Zusammensetzung durch zweimaliges Auflösen in Alkohol und Abscheiden in der angegebenen Weise nicht.

Die mit I und II bezeichneten Proben Colchiceinkupfers, welche zu den nachfolgenden Analysen verwendet wurden, sind den Producten zweier verschiedener Darstellungen entnommen; mit *a* ist die direct abgeschiedene, mit *b* und *c* die gereinigte bezeichnet.

I*a*. 0·3168 Grm. vacuumtrockener Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0296 Grm. CuO, entsprechend 0·02363 Grm. Cu.

I*b*. 0·2436 Grm. vacuumtrockener Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0226 Grm. CuO, entsprechend 0·01804 Grm. Cu.

II*a*. 0·2415 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0·0274 Grm. und lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·4782 Grm. CO_2 und 0·1068 Grm. H_2O, entsprechend 0·13042 C und 0·011867 Grm. H, ausserdem 0·0194 Grm. CuO, entsprechend 0·01549 Grm. Cu.

II*b*. 0·2082 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0·0230 Grm.

II*c*. 0·1779 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt, 0·3947 Grm. CO_2 und 0·0801 Grm. H_2O, entsprechend 0·10765 Grm. C und 0·0099 Grm. H.

In 100 Theilen der wasserfreien Substanz:

	Gefunden					Berechnet für $(C_{21}H_{22}NO_6)_2Cu$
	I*a*	I*b*	II*a*	II*c*	Mittel	
C...	—	—	60·91	60·58	60·75	60·61
H ..	—	—	5·54	5·57	5·58	5·30
Cu..	7·46	7·40	7·23	—	7·36	7·62

Die lufttrockene Substanz enthält in 100 Theilen:

	II*a*	II*b*
H_2O...	11·34	11·05

Die Formel $(C_{21}H_{22}NO_6)_2Cu.5H_2O$ verlangt 10·85 % H_2O. Das Krystallwasser entweicht schon im Vacuum über Schwefelsäure vollständig. Die getrocknete Subtanz ist bräunlich-olivengrün, die krystallwasserhältige matt-laubgrün. An der Luft nimmt die getrocknete Verbindung wieder einen Theil des Krystallwassers auf.

Hübler hat im Colchiceinkupfer 7·47% Cu gefunden, demnach denselben Metallgehalt wie ich. Wäre diese Verbindung nach der Hübler'schen Formel $(C_{17}H_{18}NO_5)_2Cu$ zusammengesetzt, dann müsste sie 9·09% Cu enthalten. Er findet eine Erklärung für diese grosse Differenz im berechneten und gefundenen Kupfergehalte in der nicht ganz correcten Methode, deren er sich zur Bestimmung des Kupfers bedient hat: Umwandlung

der Verbindung in Kupfersulfid durch Behandlung mit Schwefelammonium, Überführung des Schwefelkupfers in Kupfernitrat, Fällung als Hydroxyd, Wägung als Kupferoxyd.

Paschkis hat in der auf gleiche Weise dargestellten Verbindung 54·75% C 5·12% H und 9·14% Cu gefunden. Die Hübler'sche Formel, die ja auch Paschkis acceptirt, verlangt jedoch 58·68% C, 5·18% H und 9·09% Cu. Er erhielt noch eine zweite Kupferverbindung mit 15·84% Cu, als er Colchicein mit Kupferacetat eindampfte und den Rückstand durch Ausziehen mit Alkohol und mit Wasser reinigte.

Zu der Zeit als mir diese Angabe zu Gesichte kam, war mir bereits bekannt, dass durch Versetzen einer wässerigen Lösung von Colchicein mit nicht überschüssigem Kupferacetat eine Verbindung gefällt wird, deren Kupfergehalt — 7·15% — den des früher beschriebenen Colchiceinkupfers beinahe erreichte. Sie war demnach von dieser nicht wesentlich verschieden.

Dem Colchicin kömmt demnach — womit ich den wesentlichen Inhalt dieser Abhandlung zusammenfasse — die Formel $C_{22}H_{25}NO_6$ zu. Es besitzt die Fähigkeit, sich mit Chloroform zur krystallisirten Verbindung $C_{22}H_{25}NO_6.2CHCl_3$ zu vereinigen, welche durch Wasser leicht in ihre Componenten zerlegt wird. Das Colchicin besitzt den Charakter einer schwachen Base. Seine einfachen Salze können zwar nicht aus ihren wässerigen Lösungen isolirt werden, indess ist wenigstens die Existenz einer Doppelverbindung von Colchicinchlorhydrat mit Goldchlorid von der Formel $C_{22}H_{25}NO_6.HCl.AuCl_3$ mit Bestimmtheit nachgewiesen worden. Die Existenz einer zweiten Goldverbindung des Colchicins $C_{44}H_{50}N_2O_{12}.(HCl)_2AuCl_3$ ist noch fraglich.

Das Colchicein ist nach der Formel $(C_{21}H_{23}NO_6)_2.H_2O$ zusammengesetzt. Wenn in Betracht gezogen wird, dass die Differenz in der Zusammensetzung des Colchicins und des krystallwasserfreien Colchiceins ein Kohlenstoff- und zwei Wasserstoffatome beträgt, und dass bei der Umwandlung der einen Verbindung in die andere auch die Bildung von Methylalkohol beobachtet werden konnte, wird man wohl zum Schlusse gedrängt, dass das Colchicein entmethylirtes Colchicin sei.

Die Entstehung des Colchiceins ist dann durch die Gleichung

$$C_{22}H_{25}NO_6 + H_2O = C_{21}H_{23}NO_6 + CH_3OH$$

auszudrücken.

Auch das Colchicein verhält sich wie eine schwache Base; Beweis dessen die unter Erwärmung stattfindende Lösung der an sich schwerlöslichen Substanz in wässeriger Salzsäure und die Existenz der Doppelverbindung Colchiceinchlorhydrat, Goldchlorid, für welche die Zusammensetzung $C_{21}H_{23}NO_6 . HCl . AuCl_3$ nachgewiesen worden ist.

Das Colchicein zeigt zugleich den Charakter einer schwachen einbasischen Säure oder vielleicht richtiger eines einatomigen Phenols. Dementsprechend löst es sich in Kalilauge und in Ammoniak und bildet die Kupferverbindung $(C_{21}H_{22}NO_6)_2Cu$.

Da dem Colchicin keine sauern Eigenschaften zukommen, ist man berechtigt anzunehmen, dass bei seinem Übergange in Colchicein ein Methoxyl in ein Hydroxyl umgewandelt wird. Somit sind auf Grund der bekannt gewordenen Thatsachen $C_{21}H_{22})OC_3)NO_5$ und $C_{21}H_{22}(OH)NO_5$ als theilweise aufgelöste Formeln für Colchicin, beziehungsweise Colchicein anzunehmen.

Ob die Molekularformel beider Verbindungen nicht etwa verdoppelt werden muss, lässt sich jetzt noch nicht entscheiden.

Dass endlich bei der complicirten Zusammensetzung der hier besprochenen Substanzen auch bezüglich der Zahl der Wasserstoffatome vorläufig ein gewisser Vorbehalt gemacht werden muss, liegt in der Natur der Sache.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Über Hydrocarotin und Carotin.

Von **Friedrich Reinitzer,**

Assistent am k. k. pflanzenphysiologischen Institute der deutschen Universität und Docent an der deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt von Prof. Dr. Adolf Weiss in der Sitzung am 21. October 1886.)

In der Wurzel der Möhre kommen zwei kystallisirbare Körper vor und zwar ein farbloser, das Hydrocarotin und ein dunkelrother das Carotin. Abgesehen von älteren Arbeiten, wurden diese zwei Substanzen hauptsächlich von Husemann[1] und neuester Zeit von Arnaud[2] untersucht. Husemann gab denselben die Formel $C_{18}H_{30}O$ und $C_{18}H_{24}O$. Arnaud fand das Carotin als Begleiter des Chlorophylls in Pflanzenblättern sehr verschiedener Abstammung und erklärte es in einer späteren Arbeit für einen ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{26}H_{38}$, der sich an der Luft sehr leicht oxydiren soll. Das Hydrocarotin war schon früher von Fröhde[3] für Cholesterin erklärt worden, was jedoch Husemann zurückwies. Die Cholesterinnatur desselben wurde jedoch von Arnaud in seiner letzten Arbeit bestätigt. Er erklärte es für das Phytosterin Hesse's und gab ihm dem entsprechend die gewöhnliche Cholesterinformel $C_{26}H_{44}O$. Seit mehr als Jahresfrist beschäftige ich mich gleichfalls mit der Untersuchung der in Rede stehenden Körper und sehe mich hauptsächlich durch den Umstand, dass meine Ergebnisse nicht unwesentlich von denen Arnaud's abweichen, zur Veröffentlichung derselben veranlasst, obwohl meine Untersuchungen noch zu keinem Abschlusse gelangt sind. Da auch meine Darstellungsmethode von den bisher angewendeten Verfahren verschieden ist und es mir scheint, dass dieselbe zur Trennung der Cholesterine von den Fetten sehr empfehlenswerth und allgemein

---

1 Annal. Chem. Pharm. Bd. 117, S. 200.

2 Compt. rend. Bd. 100, S. 751. Bd. 102, S. 1119 und 1319.

3 Botanische Untersuchungen von Karsten, Bd. 1, S. 34 und Journal f. pr. Chem., Bd. 102, S. 424.

anwendbar ist, so will ich dieselbe hier gleichfalls kurz beschreiben.

Die gereinigten Möhren wurden zerrieben, scharf gepresst, die Presslinge rasch auf Hürden bei etwa 70—80° getrocknet und hierauf in einem grossen Extractionsapparat mit Schwefelkohlenstoff erschöpft. Der Presssaft wurde nach dem Vorgange Arnaud's mit Bleizucker gefällt und der gewaschene und im Vacuum getrocknete Niederschlag gleichfalls mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Er enthält das Carotin offenbar nur mechanisch beigemengt und nicht, wie Arnaud meint, als eine Art Lak, da dasselbe auch im Presssafte nur aufgeschwemmt ist, wovon man sich leicht durch das Mikroskop überzeugen kann. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs erhält man das Carotin und Hydrocarotin mit einer grossen Menge Fett gemengt als eine tief dunkelrothe, zähe, schmierige Masse. Diese wurde nun zur Entfernung des Fettes mit alkoholischer Kalilauge verseift und nach Vertreibung des Alkohols mit Wasser aufgenommen, in welchem sich die Masse, trotz der Unlöslichkeit von Carotin und Hydrocarotin in Wasser, fast völlig löste. Da Ausschütteln mit Äther nur schlecht von statten geht, wurde die Lösung mit Baryumchlorid ausgefällt und der gewaschene und im Vacuum getrocknete Niederschlag im Soxhlet'schen Apparate mit Aceton ausgezogen. Alle übrigen versuchten Lösungsmittel wie Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Petroleumäther erwiesen sich für diesen Zweck unbrauchbar, da sie nach und nach die ganze Masse auflösten. Der Aceton löst zwar auch kleine Mengen der zu entfernenden Baryumsalze; dieselben fallen jedoch beim späteren Einengen der Lösung fast vollständig heraus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Aceton und später aus siedendem Methylakohol kann man leicht Carotin und Hydrocarotin von einander trennen, da letzteres beim Auskühlen der Lösung sehr leicht und schön herauskrystallisirt, während ersteres stets in Lösung bleibt. Um das so erhaltene, völlig farblose Hydrocarotin noch von einer Spur der früher erwähnten Baryumsalze zu befreien, wird es in der möglichst kleinsten Menge von Aceton, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst und filtrirt.

Wie aus den sämmtlichen Eigenschaften des Hydrocarotins hervorgeht, ist dasselbe in der That, wie Arnaud angibt, und wie schon Fröhde nachzuweisen sich bemühte, ein Cholesterin. Ich werde jedoch im Folgenden zu zeigen trachten, dass dasselbe nicht, wie Arnaud will, mit dem Phytosterin Hesse's identisch ist, sondern vielmehr in seinen Eigenschaften dem Cholestol Liebermann's oder dem Cupreol Hesse's am nächsten kommt, ohne bis jetzt jedoch mit diesen identificirt werden zu können. Das Hydrocarotin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, wobei Methylalkohol etwas schwerer löst als Äthylalkohol, noch leichter in Aceton und am leichtesten in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus Aceton erhielt ich es in langen Nadeln, welche beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol, grosse, perlmutterglänzende Blättchen lieferten, die Krystallwasser enthielten. Sie verlieren dasselbe ziemlich bald beim Liegen über Schwefelsäure, und sehr rasch durch Trocknen bei 100° C.

0·2814 Grm. Substanz gaben 0·0140 Grm. Wasser, was einem Wassergehalt von 4·97 Procent entspricht. Die bisher gefundenen Zahlenwerthe für den Wassergehalt der verschiedenen Cholesterine schwanken ungefähr zwischen 4·2 und 5·9.

Kystallisirt man die durch Trocknen vom Wasser befreite Substanz aus Chloroform und dann aus Alkohol um, so erhält man jetzt sowohl aus Äthyl-, wie aus Methylalkohol nur noch Nadeln und keine Blättchen mehr. Fast genau die gleiche Beobachtung hat auch Liebermann an seinem Cholestol gemacht[1] und er glaubt sogar, dass sich seine Substanz durch öfteres Umkrystallisiren verändere. Ich bin geneigt, anzunehmen, dass diese Gestaltänderung daher rührt, dass an die Stelle des anfänglich vorhandenen Krystallwassers, später Krystallalkohol tritt, wesshalb diese Krystalle ihr vermeintliches Krystallwasser nun auch viel leichter verlieren als die vorigen. Diese Annahme wird auch durch die Beobachtung Hoppe-Seyler's gestützt, nach welcher im gewöhnlichen Cholesterin das Krystallwasser durch Essigsäure vertreten werden kann.[2] Sie würde auch die Beobachtung

---

1 Berichte der d. chem. Gesellsch., Bd. 18, S. 1803.

2 Journ. f. pr. Chem., Bd. 90. S. 331.

Liebermann's erklären, nach welcher die Nadeln seines Cholestols durch Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol leicht wieder in Blättchen übergeführt werden können. Aus Äther Chloroform und Schwefelkohlenstoff erhielt ich bisher das Hydrocarotin stets nur in Nadeln.

Der Schmelzpunkt wurde zu 137·4° C. (corr. = 138·2) gefunden; die etwas niedrigere Angabe Arnaud's (136·5) erklärt sich leicht aus dem Umstande, dass derselbe die Trennung des Hydrocarotins von den Fetten nicht durch Verseifung, sondern bloss durch fractionirte Lösung und Krystallisation ausgeführt hat, was bekanntlich bei Cholesterinen nie ganz vollständig gelingt.

Drehungsvermögen. Die Bestimmung geschah mit einem Wild'schen Polaristrobometer. 100 CC. der Chloroformlösung enthielten 4·1312 Grm. wasserfreie Substanz und gaben bei Anwendung von Natriumlicht einen Drehungswinkel von — 3·4°. Temperatur = 21° C., daraus folgt: $[\alpha]_D = - 37{\cdot}4°$.

Arnaud fand für die Chloroformlösung $[\alpha]_D = - 35°$. Concentration und Temperatur sind nicht angegeben.

Was die Farbenreactionen anbelangt, welche bisher mit Ausnahme des Isocholesterins bei allen Cholesterinen vorgefunden wurden, so zeigt das Hydrocarotin alle bisher bekannten, nämlich: die Schiff'sche mit Salpetersäure und Ammoniak, die Salkovski'sche mit Chloroform und Schwefelsäure und ihre Abänderung von Hesse, die Liebermann'sche mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, sowie endlich die Reaction mit Salzsäure und Eisenchlorid. Bei der Liebermann'schen Reaction verschwindet die anfangs auftretende Rothfärbung viel rascher als bei Anwendung von gewöhnlichem Cholesterin. Auch ist noch zu erwähnen, dass durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure die Blaufärbung stets in ein schönes, dunkles Blaugrün übergeht, und zwar auch bei gewöhlichem Cholesterin, was von Liebermann nicht erwähnt wird. Die Salkovski'sche Reaction, deren Verlauf für die verschiedenen Cholesterine ziemlich verschieden angegeben wird, fällt auch für ein und dasselbe Cholesterin je nach der Ausführung sehr verschieden aus. Bei gleicher Ausführung verläuft sie jedoch beim Hydrocarotin ganz ebenso wie beim gewöhnlichen Cholesterin. Die Reaction mit Salzsäure und Eisenchlorid ist, in gewöhnlicher Weise ausgeführt, sehr undeut-

lich, was auch Liebermann angibt. Man kann sie jedoch durch eine kleine Abänderung ebenso scharf und deutlich machen, wie die Chloroformreaction. Man bringt zu diesem Behufe in einem Schälchen etwas Cholesterin mit sehr wenig Eisenchlorid und ein wenig Salzsäure zusammen, fügt Chloroform hinzu und bringt durch gelindes Erwärmen bis fast zur Trockene, bis sich der Rand violettroth zu färben beginnt. Dann lässt man abkühlen, setzt abermals etwas Chloroform hinzu, lässt eindunsten und erhitzt. Der ganze Inhalt der Schale färbt sich hiebei purpurviolett, dann blauviolett und schliesslich schmutzig-grünlich.

Aus diesem ganzen Verhalten folgt somit unwiderleglich, dass das Hydrocarotin ein Cholesterin ist. Um jedoch zu entscheiden, ob dasselbe mit einem der bis jetzt bekannten Cholesterine übereinstimmt, oder ob es ein neues Glied der Cholesterinreihe ist, kann man sich nicht, wie dies Arnaud thut, nur mit der Kenntniss des optischen Drehungsvermögens und des Schmelzpunktes begnügen, sondern muss, nach dem Vorgange von Schulze und Barbieri, sowie von Hesse mindestens noch die Schmelzpunkte des Essigsäure- und Benzoësäure-Esters bestimmen. Ausserdem musste, den Erfahrungen von Schulze und Barbieri zu Folge, untersucht werden, ob nicht ein Gemenge von Cholesterinen vorliegt.

Essigsäure-Ester.

Die wasserfreie Substanz wurde in einem Kölbchen mit Essigsäureanhydrid durch einige Zeit im Wasserbade, dann auf 140° C. im Schwefelsäurebade erhitzt, mit Wasser versetzt, gewaschen und nach dem Trocknen einigemal aus Äthylalkohol umkrystallisirt. Der Körper wurde in Gestalt kleiner, farbloser Krystallschüppchen erhalten, die sich selbst in siedendem Alkohol nur schwer lösen. Schmelzpunkt: 127·6° C. (corr. = 128·2). Mit Schwefelsäure und Chloroform gibt der Ester nach einiger Zeit eine ganz schwache Reaction wie dies auch Hesse beim gleichen Ester des Cupreols beobachtete. Die Schwefelsäure färbt sich schwach gelb, das Chloroform schwach rosenroth. Beim Ausgiessen des Chloroforms in ein Schälchen färbt sich dasselbe erst gelbroth, dann gelb. Durch alkokolische Kalilauge wird der Ester leicht verseift.

Benzoësäure-Ester.

Die wasserfreie Substanz wurde ganz so wie bei der Herstellung der vorigen Verbindung mit einem Überschuss von Benzoësäureanhydrid behandelt, die erstarrte Schmelze mit kaltem Alkohol gewaschen und einigemal aus Äther umkrystallisirt. Der erhaltene Ester gleicht im Aussehen dem vorigen, kann aber durch langsames Krystallisiren aus Äther in schönen, quadratischen, stark glänzenden Täfelchen erhalten werden, welche dem Benzoat des gewöhnlichen Cholesterins ungemein ähnlich sehen. Er ist in kaltem und siedendem Alkohol schwer, ziemlich leicht in Äther löslich. Schmelzpunkt: 144° C. (corr. = 145). Nach den Beobachtungen von Schulze und Barbieri sind die Benzoate zur Trennung gemengter Cholesterine besonders geeignet und ich verwendete daher den vorliegenden Ester dazu, mich von der Einheitlichkeit des Hydrocarotins zu überzeugen, indem ich denselben der fractionirten Lösung und Krystallisation unterwarf. Es hatten jedoch alle erhaltenen Fractionen das gleiche Aussehen und gaben nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilösung stets eine Substanz vom Schmelzpunkte 137°. Es liegt somit kaum ein Gemenge von Cholesterinen vor. Mit Chloroform und Schwefelsäure gibt der Ester nach einiger Zeit eine Reaction. Das Chloroform färbt sich sehr allmälig gelb, gelbroth und braunroth. Die Schwefelsäure zeigt Gelbfärbung und grüne Fluorescenz. Es macht den Eindruck, wie wenn die Reaction durch eine allmälig eintretende Zersetzung des Esters bedingt würde.

Folgende Übersicht diene der leichteren Vergleichung des Hydrocarotins mit den ihm am nächsten stehenden Cholesterinen:

	Phytosterin	Cinchol	Cholestol	Cupreol	Hydrocarotin	
					eigene Beobachtung	nach Arnaud
Schmelzpunkt	136—137° (Benecke)	139°	139° (137—139°)	140°	137·4°	136·5°
$[\alpha]_D$ für Chloroform	— 34·2° $p = 1·636$	— 34·6 $p = 6$ — 34·3 $p = 4$	— 39·2 $p = ?$	— 37·5° $p = 3·156$	— 37·4° $p = 4·1312$	— 35° $p = ?$

	Phytosterin	Cinchol	Cholestol	Cupreol	Hydrocarotin	
					eigene Beobachtung	nach Arnaud
Schmelzpunkt des Acetates	120° (Hesse)	124°	124°—126°	126°	127·5°	—
Schmelzpunkt des Benzoates	—	—	144°	—	144°	—

Man sieht aus derselben, dass es durchaus nicht so leicht ist, wie Arnaud meint, den Körper zu identificiren. Man könnte ihn mit gleichem Rechte für Phytosterin, wie für Cholestol oder Cupreol erklären. Es scheint mir daher richtiger, demselben vorläufig seinen Namen noch zu belassen, bis genauere Kenntnisse eine sicherere Vergleichung ermöglichen.

Von einer Elementaranalyse habe ich vorläufig Abstand genommen, da dieselbe bei Cholesterinen zur Aufstellung einer Formel nicht ausreicht, worauf schon zu wiederholtenmalen, insbesondere von Schulze und Barbieri, Hesse und Liebermann aufmerksam gemacht wurde. Auch die von Arnaud angegebenen Zahlen berechtigen nicht zur Aufstellung der von ihm gewählten Formel.

Was die Ausbeute an Hydrocarotin anbelangt, so erhielt ich aus 77 Kg. gereinigter, frischer Möhren (= 602 Stück) gegen 8 Grm. wasserhaltiger Substanz, was etwa einem Gehalte von 0·01 Procent entspricht. Hiezu ist zu bemerken, dass sowohl die Presslinge als auch die Bleiniederschläge nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff noch mit Alkohol ausgezogen wurden, wodurch noch Fett und bei weiterer Verarbeitung eine nicht unerhebliche Menge von Hydrocarotin erhalten wurde, die bei obiger Angabe mit einbegriffen ist.

Husemann hat dem Hydrocarotin insbesondere desshalb seinen Namen gegeben, da er der Ansicht war, dass es zum Carotin, dem rothen Farbstoff der Möhren, in näherer Beziehung stehe. Er gab an, dass das Tribromid des Hydrocarotins mit alkoholischer Kalilösung unter Austritt von Bromwasserstoff einen rothen Körper liefere, der wahrscheinlich Carotin sei. Nachdem nun das Hydrocarotin als Cholesterin erkannt war,

musste es um so interessanter erscheinen, die Richtigkeit dieser Angabe zu überprüfen. Die Darstellung des Bromides wurde genau so ausgeführt, wie dies Wislicenus und Moldenhauer für Cholesterin angegeben haben.[1] Anfangs scheint sich kein Bromwasserstoff zu entwickeln, bei weiterem Bromzusatz tritt derselbe jedoch sehr deutlich in grosser Menge auf. Hierdurch sowohl, als durch das ganze übrige Verhalten beim Bromiren unterscheidet sich das Hydrocarotin sehr auffallend vom gewöhnlichen Cholesterin. Es zeigten sich genau dieselben Erscheinungen, welche Liebermann beim Cholestol beschrieben hat. Man muss rasch, und stets in der Kälte arbeiten, der zum Umkrystallisiren verwendete Äther-Alkohol färbt sich braun und ein grosser Theil der Substanz verwandelt sich in harzige braune Massen. In Folge der hierdurch bedingten sehr geringen Ausbeute konnte die Substanz bis jetzt noch nicht analysirt werden. Das durch Umkrystallisiren völlig gereinigte Bromid stellt etwa centimeterlange, farblose, durchsichtige Nadeln dar, welche in Alkohol ziemlich leicht, sehr leicht in Äther und Schwefelkohlenstoff löslich sind. In kochender alkoholischer Kalilauge löst es sich ohne Farbenänderung auf. Beim Verdünnen mit Wasser fallen weisse Krystallschüppchen heraus, welche noch nicht näher untersucht wurden. Es entsteht somit bei dieser Reaction kein Carotin und die Beobachtung Husemann's muss daher durch eine Verunreinigung bedingt gewesen sein. Es gibt jedoch mehrere Gründe, welche dafür sprechen, dass dennoch ein näherer Zusammenhang zwischen Carotin und Hydrocarotin bestehen dürfte. Zunächst ist es sehr wahrscheinlich, dass die in der Möhre vorkommenden sogenannten Carotinkrystalle eigentlich Krystalle von Hydrocarotin sind, welche mit Carotin roth gefärbt erscheinen. Die sehr zahlreichen Gründe hiefür sind schon von Fröhde und Sorauer zusammengestellt werden (a. a. O.). Zwar ist Arthur Meyer[2] der gegentheiligen Ansicht, doch dürften seine Gründe kaum stichhaltig sein. Auch ist von A. F. W. Schimper[3] darauf auf-

[1] Lieb. Ann., Bd. 146.

[2] „Das Chlorophyllkorn u. s. w." Leipzig, Arthur Felix. 1883, S. 48 f. f.

[3] Untersuchungen über d. Chlorophyllkörner u. s. w. Pringsheim's Jahrbücher f. wissensch. Botanik, Bd. 16, S. 124.

merksam gemacht worden, dass die in der Möhre vorkommenden Krystalle nicht mit dem Carotin Husemann's identisch sein können. Eine Zusammensetzung derselben in dem angegebenen Sinne würde aber jedenfalls für einen näheren Zusammenhang von Carotin und Hydrocarotin sprechen. Hiefür spricht ferner die leichte Überführbarkeit der Cholesterine in gefärbte Körper, was ja ihre zahlreichen Farbenreactionen nachweisen. Endlich ist das ganze chemische Verhalten, sowie der geringe Sauerstoffgehalt des Carotins, der von Arnaud sogar völlig geleugnet wird, ebenfalls sehr geeignet, diese Vermuthung zu unterstützen. Wenn auch durch alle diese Gründe kein Beweis erbracht wird, so lassen sie es doch berechtigt erscheinen, dem möglichen Zusammenhange von Carotin und Hydrocarotin nachzuforschen.

Was nun das Carotin selbst anbelangt, so war es mir bisher nicht möglich, dasselbe im krystallisirten Zustande zu erhalten und ich will daher vorläufig keine eigenen Angaben über dasselbe machen. Nicht unerwähnt möchte ich jedoch lassen, dass die Angabe Arnaud's, das Carotin sei ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, wohl noch genauerer Beweise bedürftig ist, trotzdem seine Belege sich kaum anders als in der eben angegebenen Weise deuten lassen. Es wäre wenigstens sehr auffallend, und eine bisher unerhörte Thatsache, dass ein Kohlenwasserstoff eine so intensive Farbe besitzt, wie das Carotin, da alle bis jetzt im reinen Zustande bekannten Kohlenwasserstoffe farblos sind.

Das Carotin beansprucht nicht nur in rein chemischer, sondern auch in phytochemischer Beziehung ein hohes Interesse. Es ist bekanntlich durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, welche es schön blau färbt, ausgezeichnet. Wenn nun auch manche andere Körper, insbesondere gewisse Chinone der aromatischen Reihe, dieselbe oder eine ähnliche Reaction zeigen, so wird doch durch den Umstand, dass im ganzen Pflanzenreiche ein rother Farbstoff sehr verbreitet ist, der das gleiche Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt, der Gedanke sehr nahe gelegt, dass man es hier häufig, wenn nicht gar durchgehends, mit Carotin zu thun habe. Rostafinski [1] hat

[1] Botan. Ztg., Bd. 39, S. 461: „Über den rothen Farbstoff einiger Chlorophyceen, sein sonstiges Vorkommen und seine Verwandtschaft zum Chlorophyll."

bereits im Jahre 1881 darauf hingewiesen, dass dieser rothe Farbstoff stets in Zellen entsteht, welche vorher grün gewesen sind, woraus er auf einen Zusammenhang mit dem Chlorophyllfarbstoff schliest. Er hält ersteren sogar für ein Reductionsproduct des letzteren, welche Annahme aber doch wohl zu wenig begründet sein dürfte. Rostafinski führt eine grosse Zahl von Pflanzen an, welche den verschiedensten Abtheilungen des Planzenreiches angehören, und an welchen sich das eben beschriebene Verhalten beobachten lässt. Hiezu kommt, dass es zahlreiche rothe Früchte gibt, welche gleichfalls einen Farbstoff von den Eigenschaften des Carotins enthalten, der allem Anscheine nach aus Chlorophyll entsteht. Der Farbstoff, welcher sich in den Früchten des Paradiesapfels *(Lycopersicum esculentum)* vorfindet, ist 1874 von Millardet,[1] sowohl in botanischer, als chemischer Hinsicht untersucht, und von ihm Solanorubin genannt worden. Die Eigenschaften desselben stimmen jedoch so vollständig mit denen des Carotins überein, dass nicht einen Augenblick an der Identität beider gezweifelt werden kann. (Auch die Gleichheit der Krystallgestalt ist verschiedenen Beobachtern aufgefallen; siehe z. B. Schimper a. a. O., S. 140.) Grandeau gibt zwar in der Arbeit Millardet's an (S. 5), dass der Körper Stickstoff und Schwefel enthalte. Doch vermuthet er selbst, dass letzterer aus dem zum Extrahiren verwendeten Schwefelkohlenstoff stammt, während der Stickstoff wahrscheinlich durch Verunreinigung mit einem Alkaloide zu erklären ist. Wenigstens erhielt ich aus Paradiesäpfeln völlig stickstofffreien Farbstoff. Übrigens gibt auch Arnaud, allerdings ohne nähere Begründung an, dass der Farbstoff von *Lycopersicum esculentum* Carotin sei. Millardet kommt nun auf Grund seiner Untersuchungen gleichfalls zu dem Schlusse, dass das Solanorubin (=Carotin) ein Abkömmling des Chlorophylls sein müsse (S. 4, 10, 19) und aus demselben entstehe. Hiezu stimmt nun in ganz auffallender Weise die von Arnaud aufgefundene Thatsache, dass das Carotin in den grünen Blättern der Pflanzen als Begleiter

---

[1] Note sur une substance colorante nouvelle in: Société des sciences naturelles de Nancy 1874. Auch im Buchhandel bei Berger-Levrault et Cp. Nancy 1876.

des Chlorophylls allgemein verbreitet ist. Ausserdem weisen auch alle mikroskopischen Untersuchungen über die Entstehung der rothen, in Wasser unlöslichen Farbstoffe der Pflanzen,[1] die wohl, bei der wahrscheinlich sehr allgemeinen Verbreitung des Carotins im Pflanzenreiche grossentheils als solches angesehen werden können, auf einen Zusammenhang desselben mit dem Chlorophyllfarbstoff hin. Sollte sich auch dann andererseits die vermuthete Beziehung des Carotins zum Hydrocarotin bestätigen, so würde hierdurch ein wichtiges Gebiet der Phytochemie der Erschliessung näher gerückt werden.

Aus obigen Auseinandersetzungen geht hervor, dass es für die Beantwortung der hier angeregten Fragen vor allem erforderlich ist, in das noch ziemlich verworrene Gebiet der Cholesterine grössere Klarheit zu bringen und die chemische Natur derselben genauer zu ergründen. Es scheint, dass es unter den vielen, noch unvollkommen untersuchten Körpern eine nicht geringe Zahl gibt, welche zu den Cholesterinen gezählt werden müssen. Ohne auf die zahlreichen hier möglichen Vermuthungen eingehen zu wollen, möchte ich nur auf vier Körper aufmerksam machen, welche mir einer Zugehörigkeit zu den Cholesterinen besonders verdächtig erscheinen. Es ist dies das Cynanchocerin, Cynanchin, Echicerin und Echitin, welche Körper zuletzt von Hesse[2] untersucht wurden. Das Verhalten derselben gegen Lösungsmittel, gegen concentrirte Schwefelsäure, das Aussehen der Krystalle und ihr Verhalten beim Schmelzen weisen mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass man es hier mit Cholesterinen zu thun hat. Es wäre gewiss sehr dankenswerth, wenn Hesse, falls er sich noch im Besitze von Substanz befinden sollte, durch Ausführung einer oder einiger Cholesterinreactionen die hier angeregte Frage beantworten würde. Das Cynanchocerin hat geradezu den Schmelzpunkt des gewöhnlichen Cholesterins. Sollten sich diese Körper nun wirklich als Cholesterine entpuppen, so würden die ganzen Cholesterine in zwei Gruppen, nämlich in linksdrehende und rechtsdrehende zerfallen. Zu den letzteren würde das

[1] s. hierüber z. B. Schimper's oben angeführte Arbeit.

[2] Lieb. Annal., Bd. 192, S. 182.

Isocholesterin ($[\alpha]_D = + 60°$) das Echicerin ($[\alpha]_D = + 63{\cdot}75$) und das Echitin ($[\alpha_D = + 72{\cdot}72$) zu zählen sein, während die übrigen den linksdrehenden zuzurechnen wären. (Vom Cynanchocerin und Cynanchin ist das Verhalten gegen polarisirtes Licht nicht bekannt). Eine Vergleichung der Eigenschaften der Cholesterine ergibt nun ferner eine sehr deutlich wahrnehmbare gradweise Steigerung derselben. So steigt z. B. der Schmelzpunkt der linksdrehenden Cholesterine von 125 (Quebrachol) bis 159 (Caulosterin), jener der rechtsdrehenden von 138·5 (Isocholesterin) bis 170 (Echitin.) Ganz ebenso verhält es sich auch mit dem optischen Drehungsvermögen. Hierdurch wird es sehr wahrscheinlich, dass die Cholesterine nicht, wie man bisher angenommen hat, isomer sind, sondern vielmehr zwei homologe Reihen bilden von denen die eine die rechtsdrehenden, die andere die linksdrehenden enthält. Zur Begründung der hier geäusserten Ansichten bedarf es natürlich noch eingehender Untersuchungen, welche um so schwieriger ausführbar sind, als die meisten der hierher gehörigen Körper nicht leicht in grösserer Menge zu beschaffen sind. Es wäre daher sehr wünschenswerth, wenn diese Arbeit von mehreren Seiten in Angriff genommen werden würde. Ich selbst beabsichtige zunächst das gewöhnliche Cholesterin und das Hydrocarotin und im Anschlusse daran das Carotin einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Es sei mir hier noch gestattet, Herrn Regierungsrath Prof. Dr. Ad. Weiss für die Unterstützung, welche er mir bei Beschaffung des Materials und der Literatur angedeihen liess, sowie Herrn Prof. Dr. F. W. Gintl für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mir, wegen der gegenwärtig mangelhaften Unterbringung des pflanzenphysiologischen Institutes, die Einrichtungen seines Laboratoriums zur Verfügung stellte, meinen aufrichtigsten Dank auszudrücken.

Untersuchungen über Strychnin.

III. Abhandlung.

Von **W. F. Loebisch** und **P. Schoop.**

(Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie der k. k. Universität Innsbruck.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. October 1886.)

Einwirkung von Zinkstaub auf Strychnin.

Wir haben Strychnin mit Zinkstaub destillirt und je nach der angewandten Temperatur auch verschiedene Reactionsproducte erhalten. Zunächst ergab sich, dass von den beiden im Strychninmolekül enthaltenen Sauerstoffatomen sich das eine ziemlich glatt mit Zinkstaub eliminiren lässt, während das zweite Sauerstoffatom erst bei gleichzeitigem Zerfall des Moleküls diesem entzogen werden kann.

Mischt man feingepulvertes Strychnin mit der zehnfachen Menge Zinkstaub und erhitzt die Mischung, dann tritt erst bei circa 400° C. die Reaction ein; sie verläuft am besten bei der Temperatur des geschmolzenen Bleies und im Vacuum. Es wurden 10 Grm. Strychnin mit 100 Grm. Zinkstaub (92%) sehr innig gemischt und die Masse, nachdem sie bei 120° C. einige Stunden getrocknet worden war, in ein Fractionskölbchen, welches eine sehr weite Abflussröhre und einen sehr kurzen Hals hatte, gebracht. Das Kölbchen stand in Verbindung mit einer Luftpumpe und wurde zuerst luftleer gepumpt; — unterdessen wurde das Bleibad soweit erhitzt, dass das Blei gerade zum Schmelzen kam und nun das Fractionskölbchen in dasselbe eingetaucht. Es entwickelte sich zuerst etwas Wasserstoff, dann destillirte ein schweres hellgelbes Öl in die Abzugsröhre. Nach ungefähr 30 Minuten nahm die Menge des Destillates nicht mehr zu und der Versuch wurde beendigt. Die Ausbeute an Destillat beträgt im Durchschnitt 40 Procent, während die im Kölbchen zurückblei-

bende Substanz noch ungefähr 30 Procent beträgt und durch Extraction mit Äther und Alkohol leicht gewonnen werden kann. Nimmt man die Destillation bei Atmosphärendruck vor, so ist die Ausbeute bedeutend geringer.

Das erhaltene dickflüssige Öl wurde, um es von übergerissenem Zinkstaub, sowie von etwas überdestillirtem Strychnin zu reinigen, in wenig Äther gelöst und das Filtrat durch Abdampfen vom Äther befreit. Das rückbleibende hellgelbe Öl wird beim Liegen an der Luft und bei höherer Temperatur bald braun gefärbt, wobei es gleichzeitig fest wird, es löst sich in Alkohol mit blauer Fluorescenz, bei grösserer Concentration der Lösung mit gelbgrüner Fluorescenz. Die Substanz zeigt noch basischen Charakter, indem sie sich in concentrirten Säuren löst, in verdünnten Mineralsäuren ist sie kaum löslich, leicht dagegen in Eisessig, in Wasser ist sie unlöslich.

Die Analyse der im Kohlensäurestrom bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz lieferte:

I. 0·2897 Grm. ergaben bei der Verbrennung 0·8303 Grm. Kohlensäure und 0·1709 Grm. Wasser.

II. 0·2997 Grm. ergaben 0·8622 Grm. Kohlensäure und 0·1822 Grm. Wasser.

III. 0·3186 Grm. gaben 25·2 Cctm. Stickstoff bei 21·0° C. und 709·9 Mm. Barometerstand.

IV. 0·2674 Grm. gaben 22·6 Cctm. Stickstoff bei 22·0° C. und bei 710·5 Mm. Barometerstand.

In hundert Theilen:

Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O$	Gefunden I	II	III	IV
C 79·24	78·16	78·0	—	—
H 6·90	6·6	6·7	—	—
N 8·80	—	—	8·9	8·9
O 5·06	—	—	—	—

Der Körper ist somit um 1 Sauerstoffatom ärmer als das Strychnin, er gibt mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat die Strichnynreaction nicht mehr. Bei der Oxydation der Lösung desselben in Eisessig mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig entsteht ein Körper, welcher durch Zusatz

von nicht zu viel Wasser in gelben Flocken ausgeschieden wird. Schon verdünnte Salpetersäure wirkt auf denselben unter Bildung eines Nitrokörpers ein, rascher wirkt concentrirte Salpetersäure. Es ist bemerkenswerth, dass dieses Nitroproduct, welches sich auf Zusatz von Kalilauge braunroth färbt, in Wasser beträchtlich schwerer löslich ist als das aus Strychnin mit concentrirter Salpetersäure erhältliche Product, welches sich in Kalilauge sofort zu einer tiefbraunrothen Flüssigkeit auflöst.

Wird die Mischung von Strychnin mit Zinkstaub gegen 500° C. erhitzt, so wird neben der Destillation eines dünnflüssigen gelben Öles eine beträchtliche Gasentwicklung bemerkbar. Bei schwacher Rothgluth bildet sich beinahe gar kein Öl mehr, sondern neben einem festen Körper entstehen nur mehr gasförmige Producte.

Destillation des Strychnins über rothglühenden Zinkstaub.

Es wurden 5 Grm. Strychnin mit dem zehnfachen Gewicht Zinkstaub und etwas Asbest innig vermischt und in eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre gebracht. Es wurde hierauf noch eine 30 Ctm. lange Schicht von mit Zinkstaub imprägnirten Asbest vorgelegt. Das offene Ende der Röhre stand in Verbindung mit Absorptionsgefässen, welche verdünnte Salzsäure und mit solchen, welche Bromwasser enthielten. Das nicht absorbirte Gas wurde in einem Gasometer aufgefangen. Nachdem die vorgelegte Zinkstaubasbestschichte auf mässige Rothgluth erhitzt worden war, wurde mit dem Erhitzen des Strychnins begonnen; sobald die ganze Röhre glühend war, wurde die Operation unterbrochen. An gasförmigen Producten wurde Wasserstoff, Äthylen, Acetylen und Ammoniak nachgewiesen. Der dem offenen Theile der Röhre zunächst liegende Theil derselben war mit einer Sublimation von gelben glänzenden Blättchen bedeckt, welche, wie sich bei weiterer Untersuchung ergab, aus nicht ganz reinem Carbazol bestanden. Der übrige Inhalt der Röhre war von ausgeschiedener Kohle geschwärzt. Jedoch ist nach vorstehend beschriebener Weise die Ausbeute an dem sublimirenden Körper sehr gering; besser führt man die Destillation in einem etwa 90 Ctm. langen eisernen Gasrohre von 8 Mm. Lichtung und im Vacuum aus, es bildet sich dabei mehr Carbazol,

wenn auch im Ganzen sehr wenig. Aus 25 Grm. Strychnin wurden in dieser Weise erhalten:

1. Aus dem mit verdünnter Salzsäure gefüllten Absorptionsgefässe etwa 3 Grm. Salmiak neben wenig Chlorhydrat einer organischen Base, welche sich mit Kalilauge in gelben Tröpfchen mit chinaldinähnlichem Geruch abscheiden liess.
2. Aus den mit Bromwasser gefüllten Absorptionsgefässen circa 7 Grm. Äthylenbromid mit wenig Acetylentetrabromid. Das Öl, welches neben dem Geruch nach Chloroform auch den nach Terpentin erkennen liess, wurde mit alkoholischem Kali gekocht; das entwickelte Gas in eine ammoniakalische Kupferoxydullösung eingeleitet ergab einen rothbraunen Niederschlag von Acetylenkupfer.
3. Durch Extraction des Röhreninhaltes mit heissem Alkohol wurde ein halbfestes Öl in der Menge von circa 4 Grm. erhalten.

Um aus diesem Extract das Carbazol abzuscheiden, zeigte sich das folgende Verfahren am zweckmässigsten. Die Masse wird im Paraffinbad in einem Kölbchen mit dem zehnfachen Gewicht reinen Ätzkalis auf circa 200° C. erhitzt. Hiebei lässt sich zwar nicht alles Carbazol gewinnen, jedoch ist das aus der Schmelze mit Wasser abgeschiedene Carbazol ziemlich rein. Aus circa 50%igem Alkohol scheidet es sich in Blättchen aus, welche, aus sehr wenig Eisessig umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 230° C. uncorr. zeigen (reines Carbazol schmilzt auf der anderen Seite desselben Thermometers bei 233° C. uncorr). Die Substanz gibt sämmtliche Reactionen des Carbazols. Sie ist in englischer Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich; auf Zusatz einer Spur von Salpetersäure entsteht eine intensive blaugrüne Färbung, ebenso auf Zusatz von Kaliumbichromat eine grüne Färbung. Wird die Lösung der Substanz in rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt, so bildet sich eine gelbe Lösung, aus welcher sich auf Zusatz von Wasser ein hellgelber Niederschlag ausscheidet. Derselbe färbt sich auf Zusatz von Kalilauge rothbraun und ist in der Kälte unlöslich, beim Kochen tritt allmälig Lösung ein; diese Eigenschaften stimmen genau auf das Tetranitrocarbazol von Graebe. In Essigäther ist der Körper wie das Carbazol leicht löslich;

diese Lösung zeigt ebenso wie die alkoholische Lösung schöne blaue Fluorescenz. Der Körper ist mit Wasserdämpfen flüchtig, genau wie dies auch beim Carbazol der Fall ist.

Wird die Substanz mit Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden lang stehen gelassen, so bildet sich eine Sulfosäure, welche mit Salpetersäure keine Blaufärbung, sondern schwache Gelbfärbung gibt; genau so verhält sich auch die aus reinem Carbazol auf obige Weise dargestellte Sulfosäure.

Nachdem alle Eigenschaften des Körpers vollständig mit Carbazol übereinstimmen, haben wir geglaubt, von einer Analyse desselben Abstand nehmen zu dürfen. Es ist nämlich sehr schwer, aus dem alkoholischen Extract das Carbazol rein abzuscheiden, indem offenbar Homologe desselben, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, demselben beigemengt sind. Die geringste Quantität des Extractes gibt eine sehr intensive Grünfärbung mit Salpeterschwefelsäure, ohne dass aus dem ganzen Extract mehr als einige Centigramme reines Carbazol gewonnen werden konnten. Leider ist über die Oxydation des Carbazols noch nichts bekannt; wir haben aber constatirt, dass sowohl reines Carbazol, als auch das rohe Alkoholextract bei gleicher Behandlung mit Chromsäure in essigsaurer Lösung ähnliche Producte geben. Es entsteht hiebei in beiden Fällen ein mit nicht zu viel Wasser aus dem Reactionsproducte in braunen Flocken ausfällbarer Körper, der sich in Alkalien leicht auflöst. Die alkalische Lösung reducirt Silberlösung und färbt sich beim Liegen an der Luft rasch dunkelbraun.

Wir erhielten aus 2 Grm. Brucin, welche der Destillation über Zinkstaub im Vacuum unterworfen wurden, ebenfall seine Sublimation von Carbazol. Hiedurch wird die schon von Hanssen und Anderen nachgewiesene Verwandtschaft der beiden Alkaloide (Hanssen[1] hatte bei der Oxydation von Brucin sowohl, als von Strychnin in heisser verdünnter Schwefelsäure mit Chromsäure dieselbe Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$ erhalten) auch auf anderem Wege bestättigt.

Chinin in gleicher Weise destillirt, gab kein Carbazol. In der vorgelegten Salzsäure hatte sich dagegen etwas Chinolin

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1885. S. 777 und S. 1917.

angesammelt. Dasselbe schied sich auf Zusatz von Kalilauge in Tröpfchen aus, welche mit Wasserdämpfen destillirt, den charakteristischen Geruch zeigten und ebenso das Chromat in der bekannten Krystallform ergaben.

Trockene Destillation des Strychnins.

In der Hoffnung, bei Vermeidung des Sauerstoff entziehenden Zinkstaubes anstatt hauptsächlich Ammoniak, eine Pyridin- oder Chinolinbase zu erhalten, untersuchten wir auch die Producte der trockenen Destillation des Strychnins. Diese Versuche sind — obwohl wir nur die ersten Anfänge derselben hier skizziren können — insoferne bemerkenswerth, weil bei denselben beinahe keine Verkohlung des Strychnins stattfand.

Es wurden 5 Grm. Strychnin in eine Porzellanröhre gefüllt, und um eine zu rasche Verflüchtigung der Substanz zu verhindern, die am hinteren Ende mit einem Gypspfropfen verschlossene Röhre so in den Verbrennungsofen gelegt, dass gerade dieses Ende etwas tiefer war als die vordere Öffnung der Röhre. Die Verbindung der Absorptionsapparate und der Luftpumpe mit der Röhre geschah auf dieselbe Weise wie bei der Destillation mit Zinkstaub. Sobald der vordere Theil der Porzellanröhre auf eine Länge von etwa einem halben Meter glühend war, wurde das Strychnin zum Sieden gebracht. Während sich nun dieselben gasförmigen Producte wie früher bildeten, nämlich Wasserstoff, Äthylen, Acetylen und Ammoniak, war das flüssige Destillationsproduct verschieden von dem mit Zinkstaub erhaltenen.

Es liess sich wohl durch systematische Extraction des flüssigen Destillates mit 20 Procent Alkohol etwas Carbazol isoliren, doch war der Hauptkörper des Productes eine Substanz, welche die Farbenreactionen des Carbazols mit Salpetersäure nicht lieferte. Dieselbe färbte sich an der Luft rasch braun bis schwarz; wurde die Substanz aber mit concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, so entstand ein Nitrokörper, welcher sich gerade wie Tetranitrocarbazol verhält.

Bei der Digestion des flüssigen Destillationsproductes mit verdünnter heisser Salzsäure wurde demselben eine Base ent-

zogen, welche aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdämpfen abgetrieben werden konnte und mit sämmtlichen Alkaloidreagentien Niederschläge lieferte, jedoch ist die Ausbeute an derselben sehr gering gewesen. Es ist wahrscheinlich, dass bei der trockenen Destillation des Strychnins auch etwas Pyrrol entsteht, indem die Salzsäure in der Vorlage namentlich beim Eindampfen viel eines rothen amorphen Körpers abschied, der vielleicht mit Pyrrolroth identisch ist.

Das Resultat der unter verschiedenen Bedingungen vorgenommenen Destillationen lässt sich also kurz dahin zusammenfassen, dass sowohl bei der Zinkstaubdestillation, wie bei der trockenen Destillation die Ausbeute an nicht gasförmigen Producten grösser ist bei Anwendung des Vacuums, als bei gewöhnlichem Atmosphärendruck. Während die Destillation über Zinkstaub hauptsächlich nur Carbazol neben gasförmigen Producten liefert, entsteht bei der trockenen Destillation nur wenig Carbazol, dagegen sehr viel eines Körpers, der die Carbazolreaction nicht mehr gibt, jedoch eine entsprechende Nitroverbindung.

Wir wurden zu den vorstehenden Mittheilungen veranlasst, zunächst weil der Eine von uns in Folge veränderter Stellung an der gemeinsamen Untersuchung des Strychnins nicht ferner theilnehmen kann, andererseits hielten wir den Nachweis des Carbazols in den Destillationsproducten des Strychnins für interessant genug, um denselben bekannt zu geben.

Es war wohl kaum zu bezweifeln, dass die Säure von Hanssen, welche einen guten Schritt zur Erkenntniss des Strychnins darstellt, in Carbazol übergeführt werden kann. Thatsächlich lieferte dieselbe, auf bekannte Weise mit Zinkstaub erhitzt, ein Destillat, welches die grösste Ähnlichkeit mit dem aus Strychnin erhältlichen zeigte. In dem hellgelben Öl war eine feste krystallinische Substanz eingelagert, diese gab alle Reactionen des Carbazols, wie sie oben beschrieben wurden. Bei der Bildung des Destillates war zugleich starke Gasentwicklung bemerkbar und wurden in dem Gasgemische Acetylen und Kohlensäure neben Kohlenoxyd nachgewiesen.

Da Hanssen keine näheren Angaben über die Ausführung der Oxydation des Strychnins gibt und es vielleicht gerade auf die Concentration der zur Oxydation verwendeten Säure ankommen kann, wollen wir

nicht unterlassen, die Mengenverhältnisse, welche bei unserem Versuche eingehalten wurden, anzugeben. Es wurden 10 Grm. Strychnin in 45 Grm. englischer Schwefelsäure gelöst in 1000 CC. Wasser eingetragen; hiezu wurden 30 Grm. Chromsäure in 200 CC. Wasser gelöst zugesetzt. Das Gemisch wurde beim Erwärmen am Wasserbad zuerst blutroth gefärbt, nach einiger Zeit verschwand diese Färbung, die Flüssigkeit wurde braun. Dann begann, nachdem das Gemisch heiss geworden, die Kohlensäureentwicklung. Nach etwa $2^1/_2$-stündiger Digestion am Wasserbade hörte die Gasentwicklung auf. Bei der weiteren Bearbeitung, die nach Hanssens Angabe erfolgte, wurden 3·0 Grm. der Säure als braunes Pulver erhalten, dieselbe war in Wasser leicht löslich und hinterliess beim Verbrennen keinen Rückstand.

Wenn man nun in Betracht zieht, dass Hanssen's Säure in englischer Schwefelsäure gelöst mit Salpetersäure keine Färbung gibt, dass dieselbe unter gleichen Umständen mit Kaliumbichromat eine schwache röthliche Färbung liefert, darf man wohl kaum den Carbazolkern fertig gebildet in derselben annehmen. Der Umstand, dass Hanssen's Säure mit Natronkalk erhitzt, starken Indolgeruch gibt, mit Zinkstaub destillirt aber unter gleichzeitiger Abspaltung von Acetylen und Kohlensäure Carbazol liefert, führt zur Vermuthung, dass Indolderivate auf obige Weise in Carbazol übergeführt werden können.

Über die Reaction, welche Guanin mit Salpetersäure und Kali gibt.

Von **Ernst v. Brücke,**

wirklichem Mitgliede der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1886.)

Es ist bekannt, dass Guanin mit Salpetersäure abgedampft einen gelben Rückstand giebt, der sich in Kalilauge mit goldgelber bis gelbrother Farbe löst. Es ist ferner bekannt, dass die so erhaltene Lösung, in einer Porzellanschale erwärmt und zur Trockene verdampft, einen erst purpurrothen, dann violetten Beleg gibt.

Man war eine Zeit lang der Meinung, dass diese Reaction, welche auch dem Xanthin zukommt, beim Guanin schwerer als bei diesem eintrete, bis die Erfahrungen von W. Kühne (Lehrbuch der physiologischen Chemie, Leipzig 1868, S. 417; ferner 1880 W. Kühne und H. Sewall in den Untersuchungen des Heidelberger physiologischen Instituts III. 225, 1880) und von Salkowski (1870, Virchow's Archiv, L. 186) das Gegentheil bezeugten. Ich will mich hier mit dem äusserlichen Verlaufe der Reaction als solcher und mit deren Endproducte beschäftigen.

Ich stelle dieselbe immer so an, dass ich das Guanin mit käuflicher concentrirter Salpetersäure, der noch etwas Wasser, etwa bis zur Hälfte, zugesetzt ist, auf dem Wasserbade bis zur völligen Trockenheit abdampfe. Es bleibt ein canaringelber Rückstand, der in kaltem Wasser aufquillt, aber sich wenig darin löst, mehr in warmem. Sollte der Rückstand farblos sein oder in der Mitte einen farblosen Fleck zeigen, so ist das Abdampfen mit stärkerer Salpetersäure zu wiederholen. Ich füge jetzt tropfenweise Kalilösung hinzu bis sich das ganze zu einer je nach der Concentration goldgelben bis tief gelbrothen Flüssigkeit aufgelöst hat. Wenn die Farbe sich nicht mehr vertieft, höre ich auf Kali hinzuzusetzen.

Von dieser Flüssigkeit verdampfe ich nun eine kleine Quantität in einer Porzellanschale unter fleissigem Drehen und Schwenken über freiem Feuer bis zur Trockenheit. Ich erhalte nach Massgabe des Eintrocknens rothen, purpurfarbenen und blauen Beleg. Schon Kühne und Sewall sprechen (l. c.) von fast blauem Purpur. Ich kann versichern, dass bei der eben beschriebenen Art, den Versuch anzustellen, reines, tiefes Indigoblau erscheint.

Von Xanthin, das von Merck in Darmstadt bezogen, aber nicht näher untersucht war, habe ich dieselbe Farbe in gleicher Schönheit erhalten, in beiden Fällen war sie aber nicht stabil.

Sobald man die Schale vom Feuer entfernte, ging die Farbe wieder in Purpur und später in Rothgelb über, beziehungsweise in Gelb, und doch ist es nicht etwa sogenannter Metachromatismus, mit dem man es hier zu thun hat, sondern die Erscheinung beruht, wie ich sogleich zeigen werde, darauf, dass Wasser vertrieben und wieder aufgenommen wird.

Auf dem Wasserbade erscheint das Blau, wenn die Schale direct vom siedenden Wasser bespült wird, aber unsicher und flüchtig. Das Schwefelsäurebad zeigt, dass in trockener Atmosphäre die Wandlung schon bei einer Temperatur unter 100° Celsius vor sich geht. In einer Schale, die auf Schwefelsäure schwamm, vollzog sich der Farbenwechsel, während das in der Schwefelsäure befindliche Thermometer von 95° auf 100° C. stieg. Er konnte sogar erzielt werden, wenn die Temperatur bei etwa 96° möglichst constant gehalten wurde. Durch blosses Austrocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe konnte ich ihn nicht hervorrufen.

Um eine weniger hygroskopische Substanz zu haben, setzte ich statt des Kalis zu dem mit Wasser übergossenen gelben Rückstande Barytwasser und verfuhr nach der früher beschriebenen Weise, wobei sich zuerst die rothen Flocken lösten, welche auf Zusatz des Barytwassers entstanden waren, und dann beim Eintrocknen über der Flamme der Farbenwechsel eintrat, der bis zum Erscheinen des Indigoblau verfolgt werden konnte.

Nach dem Entfernen von der Flamme ging zwar die so erzeugte Farbe auch zurück, aber sehr viel langsamer als bei der Anwendung von Kali und auch nicht so vollständig. Die Schale

blieb lange purpurroth und wurde dann fleischroth, endlich nach einer Reihe von Tagen fleckweise chamoisgelb. Die Farben waren weniger glänzend als beim Kali wegen der trüben Schicht von kohlensaurem Baryt, die sich darüber lagerte. Grosser Überschuss von Baryt ist wie der von Kali zu vermeiden, weil sonst bei Überschreiten der nöthigen Temperatur die gefärbte Verbindung sehr leicht zerstört wird.

Es handelte sich jetzt darum, das Blau bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zu conserviren.

Ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr von der Dicke eines Verbrennungsrohres füllte ich theilweise mit geschmolzenem Chlorcalcium, fixirte dies mittelst einer möglichst geringen Menge von Glaswolle und schob dann in die in einem Halter horizontal fixirte Röhre ein Porzellanschiffchen hinein, in welchem sich einige Tropfen des mit Barytwasser versetzten Nitroguaninrückstandes befanden, und liess wieder Chlorcalcium bis nahe zum Ende der Röhre folgen. Dann erhitzte ich die Röhre an der Stelle, wo sich das Schiffchen befand, bis alles Wasser aus demselben entwichen war, und die blaue Farbe sich eingestellt hatte. Dann schloss ich das offene Ende der Röhre mittelst eines Korkstöpsels und bedeckte denselben mit Siegellack.

Die Farbe hielt sich durch eine Reihe von Tagen unverändert. Dann zog ich den Stöpsel heraus, so dass Luft von aussen hinzutreten konnte, aber nicht ohne das Chlorcalcium zu passiren.

Auch jetzt noch erhielt sich die Farbe. Als ich aber dann nach einigen Tagen das Chlorcalcium bis zum Schiffchen herausrämte und letzteres herauszog, so ging das Blau allmälig in Violett, dann in Purpur und endlich in Fleischroth und Chamoisgelb über.

Es existiren also sicher zwei Verbindungen, die sich in ihrer Zusammensetzung nur durch den Wassergehalt unterscheiden, die eine mit dem grössten Wassergehalt, gelbroth, die andere mit dem geringsten Wassergehalt, beziehungsweise wasserfrei, indigoblau.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dazwischen noch eine dritte, purpurrothe, existirt, aber ihre Existenz ist nicht in gleicher Weise sicher gestellt. Gelbroth und Indigblau sind keine

Complementärfarben, sondern geben, in verschiedenen Verhältnissen gemischt Violett und Purpur als Zwischenfarben, und so könnte auch die Purpurfarbe von einem Gemenge herrühren, wie ich dies von Violett nach der ganzen Art seines Auftretens durchaus nicht bezweifle.

Da sich sowohl der aus Guanin als der aus Xanthin erhaltene Nitrokörper, wenn auch nicht ohne Verlust, waschen lässt, da sich ferner bei der Anwendung von Kali aus der mehrerwähnten gelben Flüssigkeit nach längerem Stehen Büschel von intensiv gefärbten mikroskopischen Krystallen absetzen und mit Baryt eine relativ schwerlösliche Verbindung erhalten wird, so kann die Zusammensetzung des gelbrothen Körpers sicher ermittelt und die schon von Strecker angenommene Identität der aus dem Xanthin und aus dem Guanin erhaltenen Körper erhärtet werden. Darnach wird sich dann auch die Zusammensetzung des blauen Körpers bestimmen lassen. Es ist dies aber nicht mehr die Arbeit des Physiologen, sondern die des Chemikers von Fach.

Bemerken will ich nur noch, dass das Blau wie das Gelbroth Absorptionsfarbe ist, nicht etwa auf einer Interferenzerscheinung beruht. Bei dicker Schicht wird es sehr dunkel, fast schwarz, und in dünner Schichte auf Glas erzeugt, gibt die Verbindung in dem durchfallenden Lichte eines hellen Hintergrundes dasselbe Blau wie auf Porzellan.

Versuche über die Einwirkung von Natriummethylat auf einige Brombenzole.

Von **Fritz Blau.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1886.)

Es ist bisher nicht gelungen in Substitutionsproducten des Benzols, die ausser Halogenatomen keine anderen Substituenten enthalten, erstere gegen Hydroxyl oder Methoxyl auszutauschen. Nichtsdestoweniger ist dies möglich, wie die nachstehenden Versuche zeigen, die unternommen wurden, um das Brom im Monobrombenzol, Paradibrombenzol und im symmetrischen Tribrombenzol durch Methoxyl zu ersetzen.

Das theilweise Gelingen dieser Umsetzung ist geeignet, die als allgemeine Regel geltende Ansicht über die Unangreifbarkeit halogensubstituirter Benzole bedeutend einzuschränken. Überdies sind durch dieselbe einige neue Derivate des Benzols bekannt geworden, bei welchen über die relative Stellung der Seitengruppen kein Zweifel obwalten kann.

Zur Einführung von Methoxyl an Stelle des Brom liess ich auf die Brombenzole in Methylalkohol gelöstes Natriummethylat einwirken; der zur Darstellung desselben verwendete Methylalkohol war rein, acetonfrei und so weit von Wasser befreit, als dies durch Destilliren über Kalk zu erreichen war; in einem speciellen Falle wurde auch mehrfach über Natrium destillirter Methylalkohol angewandt.

Immer aber, ob nun das Natriummethylat aus vollkommen entwässertem, oder aus geringe Mengen von Wasser enthaltendem Methylalkohol dargestellt worden war, ergab sich eine Wirkung, als ob ein Gemenge von Natriummethylat und Natriumhydroxyd, oder was in der Wirkung dasselbe ist, methylalkoholische Natronlauge benutzt worden wäre.

Schliesslich muss ich noch erwähnen, dass beim Zuschmelzen der Glasröhren, in welchen die Reaction ausgeführt wurde, infolge des Methylalkoholdampfes leicht Verpuffung eintritt, wodurch eine geringe Menge Wasser gebildet wird. Man vermeidet dies leicht dadurch, dass man während des Zuschmelzens den grössten Theil der Röhre in Eis kühlt.

I. Einwirkung von Natriummethylat auf Monobrombenzol.

Eine genau gewogene Natriummenge (meist circa 1·5 Grm.) wurde in einer Einschmelzröhre in 20 bis 25 Ccm. Methylalkohol gelöst und hierauf die berechnete Menge reines benzolfreies Monobrombenzol vom Siedepunkt 155° zugefügt; die Röhren wurden nun zugeschmolzen und längere Zeit möglichst hoch erhitzt. Manche hielten Temperaturen bis 270° aus, meist aber platzten sie über 230°. Ich begnügte mich daher damit, auf 220° bis höchstens 230° zu erhitzen; dabei blieb mehr als die Hälfte der eingelegten Röhren erhalten. Nach 24stündigem Erhitzen entwich beim Öffnen derselben viel Wasserstoff.

Der Röhreninhalt wurde sammt den ausgeschiedenen Bromnatriumkrystallen in einen Kolben gespült und mit Alkohol vollkommen nachgewaschen; die alkoholische Lösung war farblos, oder doch kaum merklich gelb gefärbt.

Nun wurde der Alkohol abdestillirt, und riss hiebei eine beträchtliche Menge eines Öls mit, das beim Verdünnen mit Wasser farblos herausfiel; die vom Alkohol befreite Flüssigkeit, die an und für sich stark alkalisch reagirte, wurde mit Wasser in eine Retorte gebracht, mit einem Überschuss von reinem Kali versetzt, und so lange mit Wasserdampf destillirt, als derselbe noch etwas mitriss.

Das aus dem früher abdestillirten Alkohol durch viel Wasser ausgeschiedene Öl wurde mit dem durch Wasserdampf abgetriebenen vereint, die letzten Reste des Öls den Destillaten durch Ausschütteln mit Äther entzogen und der Verdunstungsrückstand mit der Hauptmenge zusammen, wie in Folgendem ausgeführt werden wird, verarbeitet. Ich will zum Unterschied von dem alkalischen Rückstand *B* das vereinigte, alles mit Wasserdampf aus alkalischer Lösung Flüchtige enthaltende Öl mit dem Buchstaben *A* bezeichnen.

Untersuchung von A.

Das Öl wurde zunächst vom Äther befreit und mit Chlorcalcium getrocknet, dann der fractionirten Destillation unterworfen. Durch sehr sorgfältiges systematisches Fractioniren gelang es, dasselbe scharf in eine kleine von 80—85°, eine sehr bedeutende von 150—155° und endlich in eine von 210—300° übergehende Fraction zu zerlegen. Letztere konnte nicht näher untersucht werden, da sich aus ihr keine genügende Menge eines constant siedenden Productes gewinnen liess, doch dürfte dieselbe wohl Diphenyloxyd (Phenoläther) enthalten haben.

Die Zwischenfractionen von 85—159°, sowie von 155—210° waren schliesslich nur einzelne Tropfen, die bloss darum nicht auf den Siedepunkt der Hauptfractionen gebracht werden konnten, weil sie eben wegen ihrer Kleinheit nicht mehr weiter zu destilliren waren.

Nachdem die von 80—85° siedende Fraction nochmals über Chlorcalcium getrocknet worden war, ging alles bei 80—81° über. In der Kälte erstarrte das Destillat; beim Behandeln einer Probe mit Salpetersäure und Schwefelsäure entstand ein nach bitteren Mandeln riechendes Öl, das nach dem Waschen mit Wasser und Reduciren mit Zink und Salzsäure die charakteristischen Anilinreactionen gab. Es bleibt demnach wohl kein Zweifel, dass das vorliegende Destillat Benzol ist, doch wurde dies zum Überfluss durch Dampfdichte und Verbrennung controlirt. Die Dampfdichte gab die etwas zu hohe Zahl 2·91, während Benzol 2·70 verlangt.

Analyse.

0·1723 Grm. Substanz lieferten 0·5829 Grm. Kohlensäure und 0·1217 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_6
C	92·27	92·31
H	7·85	7·69.

In dem bei 150—155° siedenden Theile des Destillates musste, wenn die zu erwartende Reaction $C_6H_5Br + NaOCH_3$

$= C_6H_5OCH_3 + NaBr$ eingetreten war, alles gebildete Anisol neben allem noch etwa unangegriffenen Brombenzol enthalten sein.

Da es aussichtslos war, die beiden so nahe beisammen siedenden Körper Anisol und Brombenzol zu trennen und ersteres in reinem Zustand zu isoliren, musste ich, um Aufschluss über die relativen Mengen der beiden Körper zu erhalten, zu dem Mittel greifen, das Anisol zu zerlegen und auf diese Weise in eine zur quantitativen Analyse geeignete Form zu bringen; dies ist durch Spaltung mit Jodwasserstoffsäure leicht zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde eine genau gewogene Menge des bei 150—155° übergegangenen Destillates mit constant siedender Jodwasserstoffsäure drei Stunden lang auf etwa 140° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhre, in der diese Operation vorgenommen worden war, wurde der Inhalt in eine Flasche gespült, mit starker Natronlauge versetzt und hierauf das Brombenzol mit Äther extrahirt. Die rückständige alkalische Flüssigkeit wurde nun mit Salzsäure nahezu neutralisirt, und endlich der letzte Rest des Alkali durch Zusatz von Natriumbicarbonat in kohlensaures Alkali verwandelt. Das dadurch in Freiheit gesetzte Phenol wurde nun mit Äther aufgenommen, dieser verdunstet und der Rückstand aus sehr verdünnter wässeriger Lösung mittelst Bromwasser als Tribromphenolbrom gefällt und nach dem Behandeln mit Alkohol als Tribromphenol bestimmt.

5·237 Grm. des Gemisches gaben bei dieser Bestimmung 5·187 Grm. Tribromphenol; dies entspricht 1·693 Grm. Anisol gleich 32·32%. Eine Verbrennung desselben Gemisches ergab damit übereinstimmend 32·50% Anisol. Vorstehende Zahlen können selbstverständlich nur als annähernder Ausdruck für das Mischungsverhältniss gelten, da Verluste bei den ausgeführten Operationen unvermeidlich waren, obwohl sie durch alle Vorsichtsmassregeln auf ein Minimum gebracht worden sein dürften. Es kann aber immerhin mit Sicherheit behauptet werden, dass das untersuchte Gemisch aus etwa zwei Dritteln Brombenzol und einem Drittel Anisol bestand. Ich werde späterhin wieder auf dasselbe zurückkommen.

Untersuchung von B.

Der alkalische hellgefärbte Retortenrückstand *B* wurde, da er eine geringe Trübung zeigte, filtrirt und mit sehr verdünnter Salpetersäure sehr schwach sauer gemacht. Darauf wurde mit Äther extrahirt, und so neben der gelblich gefärbten Lösung eine farblose wässerige Flüssigkeit erhalten, in welcher ich den Bromgehalt bestimmte, um so ein Urtheil darüber zu bekommen, wie viel von dem mit Natriummethylat in äquivalentem Verhältniss erhitzten Brombenzol in Reaction getreten.

Zwei Analysen, eine mit einem Theile der wässerigen Flüssigkeit direct, und eine in der Weise ausgeführte, dass die mit kohlensaurem Kali versetzte Flüssigkeit zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Salpeter und Soda geschmolzen wurde, gaben übereinstimmende Resultate, nach welchen etwa 60 Procent des Brombenzols mit dem entsprechenden Theile des angewandten Natriummethylats unter Bildung von Bromnatrium reagirt haben mussten.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten des Äthers eine bedeutende Menge eines Öls, das möglichst vom Wasser und Äther befreit der Destillation unterworfen wurde. Das Thermometer stieg rasch auf 175°, und von dieser Temperatur bis 185° ging die Hauptmasse über.

Das hellgelbe Destillat begann schon bei gewöhnlicher Temperatur zu krystallisiren; in der Kälte erstarrte es zum grossen Theil, und wurde durch rasches Absaugen geschieden in Krystalle von reinweisser Farbe und in ein Öl, das ein wenig gelb gefärbt war, worauf dieses, sowie jene für sich destillirt wurden.

Der krystallinische Antheil ging nahezu völlig von 179—183° über; er erwies sich durch alle qualitativen Reactionen als reines Phenol, das sich selbst bei monatelangem Stehen an der Luft nicht färbte. Dies wurde durch die Dampfdichtenbestimmung, sowie auch durch die Analyse bestätigt.

Erstere ergab die Zahl 3·29 bezogen auf Luft, Phenol verlangt 3·25.

Analyse.

0·1557 Grm. Substanz gaben 0·4352 Grm. Kohlensäure und 0·0913 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C_6H_6O)
C	76·23	76·59
H	6·52	6·38

Auch das durch Absaugen von den Krystallen getrennte Öl erstarrte nach der Destillation fast völlig. Der weitaus grössere Theil ging unter 200° über und erwies sich als nahezu reines Phenol; über 200° wurde ein schon bei Handwärme leicht schmelzendes krystallinisches Destillat erhalten, das an der Luft bald dunkel wurde, alle Phenolreactionen gab, neben diesem Körper aber auch geringe Mengen höher siedender Substanzen enthalten haben dürfte.

Natriummethylat und Brombenzol setzen sich demnach im äquivalenten Verhältniss auf 220° erhitzt nicht in glatter Weise unter Entstehung von Bromnatrium und Anisol um; es entstehen vielmehr, wie im Vorstehenden angegeben, neben Anisol fast gleich viel Phenol und überdies geringe Mengen von Benzol und wahrscheinlich auch Diphenyloxyd. Unter allen Umständen aber entzieht sich ein sehr bedeutender Theil (etwa 40 Procent) des angewandten Brombenzols überhaupt der Reaction.

Es wurde nun versucht, ob eine vollständigere Umsetzung dadurch erzielt werden könne, dass das oben besprochene Gemisch von etwa ein Drittel Anisol und zwei Drittel Brombenzol nochmals der Einwirkung von überschüssigem Natriummethylat unterworfen wurde. Das Erhitzen wurde viel länger fortgesetzt als oben angegeben (5 × 24 Stunden) und das Reactionsproduct in der früher beschriebenen Weise verarbeitet. Es hat sich hiebei das interessante Resultat ergeben, dass es nicht gelingt, eine relativ grössere Ausbeute an Anisol zu gewinnen; es bleibt vielmehr auch jetzt das Mischungsverhältniss von Anisol und Monobrombenzol genau das gleiche. Da aber abermals Bildung von Benzol in geringer, von Phenol und Bromnatrium in bedeutender Menge constatirt wurde, so geht aus diesem Umstande mit Sicherheit hervor, dass auch das Anisol an der Reaction theilnahm in dem Maasse als das Brombenzol verbraucht wurde; oder mit anderen Worten, dass der Maximalgehalt eines Brombenzol-Anisolgemisches an letzterem Körper unter den obwaltenden Umständen etwa 30% beträgt.

Dass das procentische Verhältniss thatsächlich unverändert geblieben ist, zeigt nachstehende Analyse der aus dem Reactionsproduct, wie oben erhaltenen von 150 — 155° siedenden, daher das Brombenzol und Anisol enthaltenden Fraction.

Analysen.

I. 0·3201 Grm. Substanz gaben 0·6592 Grm. Kohlensäure und 0·1350 Grm. Wasser.

II. 0·2509 Grm. Substanz gaben 0·1942 Grm. Bromsilber und 0·0063 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 32·27% Anisol + 67·73% Brombenzol
	I.	II.	
C	56·16	—	56·16
H	4·69	—	4·53
Br	—	34·80	34·52

II. Einwirkung von Natriummethylat auf Paradibrombenzol.

Dibrombenzol wurde, wie bei Monobrombenzol angegeben worden ist, mit der zwei Bromatomen äquivalenten in Methylalkohol gelösten Natriummethylatmenge durch fünfmal 24 Stunden auf etwa 150° erhitzt. Wird eine höhere Temperatur angewandt (der Versuch wurde auch bei 200° angestellt), so tritt so bedeutende Verharzung ein, dass sich kaum ein reiner Körper aus dem Reactionsproduct abscheiden lässt.

Wenn die Einwirkung in analoger Weise erfolgte wie beim Monobrombenzol, so konnten nachstehende Körper gebildet werden: für den Fall, dass sich die Einwirknng des Natriummethylats auf beide Bromatome erstreckte, Hydrochinon sowie der Mono- und der Dimethyläther desselben, für den Fall aber, dass ein Bromatom unangegriffen blieb, Monobromphenol und Monobromanisol.

Die Reactionsmasse war bräunlich gefärbt und enthielt viel Bromnatrium; sie wurde mit Alkohol herausgespült und filtrirt, wobei neben Bromnatrium nur eine sehr geringe Menge einer hellgefärbten Substanz zurückblieb, die nicht näher untersucht

werden konnte und die eine bedeutende Menge Kieselsäure (aus den Glasröhren) enthielt. Der Alkohol riss beim Abdestilliren eine ganz unansehnliche Menge eines farblosen Öls über, das auch in der Kälte nicht erstarrte und in Wasser etwas löslich ist. Dasselbe ist identisch mit dem durch Destillation des alkalischen Rückstands mit Wasserdampf leicht übergehenden, aber leider nur in geringer Menge erhaltenen Öle.

Dieses wurde mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Abdestilliren desselben blieben etwa $1^1/_2$ Grm. einer noch etwas Wasser enthaltenden Flüssigkeit zurück, die in einem weiten Intervalle (200—240°) sich verflüchtigte. Nach dem Trocknen mit Pottasche und zweimaligem Destilliren aus einem Retörtchen ging fast alles von 205—220° über; da das Quecksilber des Thermometers am längsten bei etwa 210° verweilte, fing ich den bei 210—212° übergehenden Theil getrennt auf.

Obwohl angenommen werden musste, dass auch diese Partie keinen reinen Körper, sondern ein Gemenge von mehreren und zwar wahrscheinlich Monobromanisol und Hydrochinondimethyläther enthalte, entschloss ich mich, nachdem durch eine qualitative Reaction der Bromgehalt festgestellt war, das Öl zu analysiren, um womöglich einen Anhaltspunkt über die Natur desselben zu gewinnen.

Analyse.

0·2327 Grm. Substanz gaben 0·3978 Grm. Kohlensäure und 0·0856 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für ein Gemisch von 93% Monobromanisol und 7% Hydrochinondimethyläther
C	= 46·63	46·64
H	= 4·09	3·99

Da auch der Siedepunkt zwischen dem des Monobromanisol und dem des Hydrochinondimethyläthers liegt (ersteres siedet bei 223, letzterer bei 205), so dürfte in der That ein Gemisch beider Körper vorliegen.

Der Retortenrückstand wurde jetzt schwach angesäuert und das Destilliren mit Wasserdampf fortgesetzt. Die Ausbeute an

dem aus saurer Lösung übergehenden farblosen in Wasser etwas löslichen Öle war weitaus besser. Dasselbe wurde mit Äther aufgenommen und der möglichst getrocknete Verdunstungsrückstand in einem Retörtchen der Destillation unterworfen.

Dabei spaltete die Substanz Bromwasserstoff ab, und ein dunkler, allerdings nicht sehr bedeutender Rückstand hinterblieb. Nach zweimaligem Destilliren zeigte sich, dass die Hauptmenge von 230 — 240° und davon wieder wohl drei Viertel zwischen 235 und 236° überging. Dieser Antheil wurde für sich nochmals destillirt und in das fast ohne Rückstand bei 236° übergegangene Destillat ein Stückchen Pottasche geworfen, worauf es rasch unter bedeutender Wärmeentwicklung erstarrte. Die Masse, die noch Bromwasserstoff enthielt, wurde dadurch von demselben befreit, dass sie erst einige Zeit im geschmolzenen Znstande mit dem kohlensauren Kali in Berührung blieb und schliesslich einige Tage über Kalk stehen gelassen wurde. Der Schmelzpunkt war 63° und änderte sich durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Chloroform nicht. Siedepunkt, sowie Schmelzpunkt und alle anderen Eigenschaften sind mit jenen des Parabromphenols übereinstimmend.

Analysen.

I. 0·2060 Grm. Substanz gaben 0·3154 Grm Kohlensäure und 0·0555 Grm. Wasser.

II. 0·1811 Grm. Substanz lieferten 0·1933 Grm. Bromsilber und 0·0018 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C_6H_5BrO
	I.	II.	
C	41·75	—	41·62
H	2·99	—	2·89
Br	—	46·12	46·24

Der Körper ist demnach Parabromphenol und musste entsprechend den Angaben Fittigs beim Verschmelzen mit Kali nicht Hydrochinon, sondern unter Umlagerung der Seitenketten Resorcin liefern. Der Versuch bestätigte dies. Nachdem die Kalischmelze in verdünnter Salzsäure gelöst und filtrirt worden war, wurde mit Äther aufgenommen, und der Verdunstungsrückstand, der über Schwefelsäure allmählig zu erstarren begann, destillirt.

Das Destillat erstarrte fast völlig und wurde nach dem Absaugen auf einer Thonplatte aus Benzol zweimal umkrystallisirt, wodurch sich der Schmelzpunkt von 95° auf 108° erhöhte. Fittig gibt für aus Benzol umkrystallisirtes Resorcin 110° an. Durch die Eisenreaction, sowie durch die Reaction von Barth und Weidel wurde der weitere Beweis geliefert.

Nachdem alles aus alkalischer sowohl, als auch aus saurer Lösung Flüchtige, mit Wasserdampf abgetrieben worden war, blieb in der Retorte ein zäher, bei etwas höherer Temperatur dickflüssiger, schwarzbrauner Körper zurück. Versuche aus demselben Hydrochinon oder den Monomethyläther desselben abzuscheiden, misslangen. Beim Destilliren zersetzt sich die Substanz sehr stark, und das Destillat, das übrigens nur einen geringen Theil der destillirten Masse ausmacht, während in der Retorte eine kohlige Masse zurückbleibt, wird an der Luft bald wieder harzartig.

Vielleicht liesse sich durch Einhaltung einer niederen Temperatur die Harzbildung vermeiden oder einschränken, geht ja doch bei 150° die Reaction ausserordentlich schöner von statten als bei 200°.

III. Einwirkung von Natriummethylat auf symmetrisches Tribrombenzol.

Der Versuch wurde in derselben Weise ausgeführt, wie schon beim Monobrombenzol beschrieben worden ist, und über die, drei Bromatomen äquivalente Natriummenge wurde noch ein 10procentiger Überschuss genommen.

Um Harzbildung zu vermeiden, hielt ich es für vortheilhafter die Röhren längere Zeit nicht allzustark zu erhitzen, als sie kürzere Zeit einer höheren Temperatur auszusetzen. In dem einen, wie in dem anderen Falle ist die Reaction insofern vollständig, als keine nachweisbare Menge von Tribrombenzol unangegriffen bleibt.

Wurde 2—3 Tage lang auf 120—130° erwärmt, so war der Röhreninhalt bräunlichgelb gefärbt und enthielt die charakteristischen Bromnatriumkrystalle, daneben aber auch nadelförmige Krystalle in geringerer Menge.

Das mit Alkohol in einen Kolben gespülte Reactionsproduct wurde hierauf vom Alkohol und Methylalkohol befreit, wobei mit

den Alkoholdämpfen eine geringe Menge eines durch Wasser abscheidbaren Öls sich verflüchtigte. Der stark alkalisch reagirende Rückstand wurde hierauf mit wenig Wasser versetzt und mit Äther extrahirt. Dieser nahm eine bedeutende Menge eines Öls auf, das nach dem Abdunsten des Lösungsmittels mit brauner Farbe zurückblieb und nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Kälte, zu einem mit Öl durchtränkten Krystallkuchen erstarrte.

Derselbe wurde mit mässig starker, kalter Kalilauge übergossen, der Brei einige Zeit umgerührt, filtrirt und mit immer verdünnterer Lauge, zum Schluss mit Wasser nachgewaschen. Auf diese Weise wurde ein in Kali unlöslicher, von einem darin löslichen Körper getrennt. Ich will diesen mit *A*, jenen mit *B* bezeichnen.

Dies erscheint darum merkwürdig, weil ursprünglich *A* mit *B* zugleich der stark alkalischen Lösung durch Äther entzogen worden war; nichtsdestoweniger ist die Trennung eine ziemlich vollständige.

Bequemer aber und für die Gewinnung von *B* besonders geeignet ist folgendes Vorgehen. Das vom Alkohol befreite Rohproduct, das *A* und *B* enthält, wird, alkalisch wie es ist, aus einer Retorte mit gespanntem Wasserdampf destillirt. *B* geht verhältnissmässig sehr leicht über und setzt sich im Destillat als bald erstarrendes Öl zu Boden. (Das schon früher beim Abdestilliren des Alkohols in geringer Menge mitgerissene Öl ist damit identisch.)

Man kann nun den Retortenrückstand ansäuern und weiter destilliren, wobei *A* übergeht. Doch habe ich den grössten Theil dieses Körpers nach seiner auf die eine oder die andere Weise erfolgten Trennung von *B* auf folgende Weise gereinigt. Die alkalische Lösung von *A* wird angesäuert und mit Äther extrahirt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein braunes Öl, das schon beim Abkühlen durch kaltes Wasser zum Theil erstarrt. Dasselbe wurde durch Destillation aus einem kleinen Retörtchen im Wasserstoffstrome als ein kaum merklich gelb gefärbter, etwas von Öl durchzogener Krystallkuchen erhalten, während im Retörtchen eine nicht allzu bedeutende harzige Masse zurückblieb Wird das Destillat nochmals übergetrieben, so bleibt fast kein

Rückstand, und das Übergegangene ist nunmehr schneeweiss; es wird von den geringen noch vorhandenen Spuren eines Öls durch Pressen gereinigt.

Das so gewonnene Product gibt zwar bei der Analyse schon dieselben Resultate wie durch Umkrystallisiren gereinigtes, scheint aber doch eine Beimischung zu enthalten, die den Schmelzpunkt alterirt und auch bewirkt, dass es sich an der Luft und am Lichte langsam gelblichgrau färbt. Zum Umkrystallisiren kann warmes Wasser verwendet werden, in dem es schwer löslich ist, besser jedoch ist zu diesem Zwecke Petroleumäther zu benützen. Aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt bleibt es an der Luft schneeweiss; es wird bei 75° weich und ist bei 76·5° völlig geschmolzen. In Äther, Alkohol und den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, schwer in Wasser und Petroleumäther. Mit Eisenchlorid gibt es eine stark violette, nicht wieder verblassende Färbung. Von diesem Körper erhält man über 40 Procent des angewandten Tribrombenzols.

Analysen.

I. 0·3550 Grm. Substanz gaben 0·3690 Grm. Kohlensäure und 0·0534 Grm. Wasser.

II. 0·1964 Grm. Substanz gaben 0·2920 Grm. Bromsilber und 0·0015 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4Br_2O$
	I.	II.	
C	28·34	—	28·57
H	1·67	—	1·59
Br	—	63·83	63·49

Die Substanz ist demnach ein bisher unbekanntes Dibromphenol, und da ich vom symmetrischen Tribrombenzol ausgegangen war, ist auch anzunehmen, dass das Product symmetrische Stellung besitze; dies wurde bestätigt durch die

Verschmelzung mit Kali.

Dibromphenol wurde mit der 8—10fachen Menge Kali sehr vorsichtig verschmolzen, da die Reaction auch bei gelinder Temperatur sehr heftig ist.

Die erkaltete Schmelze, wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, vom Harz filtrirt und mit Äther ausgeschüttelt, wobei zu bemerken ist, dass die durch den Äther entfärbte Flüssigkeit bald wieder nachdunkelte. Der Verdunstungsrückstand bestand aus einer braunen Masse, die nur partiell krystallinisch erstarrte, und sich in Wasser leicht löste. Die verdünnte wässerige Lösung wurde mit Bleizucker versetzt, von dem dabei Ausgeschiedenen filtrirt, worauf aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt wurde. Das nunmehr schwach essigsaure Filtrat wurde mit gefälltem kohlensaurem Kalk neutralisirt, und nachdem vom Überschuss des letzteren getrennt worden war, mit Äther abermals aufgenommen. Der Verdunstungsrückstand bestand aus hellgelben, noch etwas klebrigen Krystallen. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhöhte sich ihr Schmelzpunkt von 195° auf 202° (Phloroglucin 209°). Einen mit Salzsäure befeuchteten Holzspahn färbten sie intensiv rothviolett, mit Vanillin und concentrirter Salzsäure gaben sie eine intensiv rothe Fällung. Auch mit Anilinnitrat und Kaliumnitrit entstand ein dunkelzinnoberrother Niederschlag. Der Geschmack endlich war ausgesprochen süss.

Damit ist das Product der Kalischmelze als Phloroglucin identificirt. Da das Dibromphenol vom Schmelzpunkt 76·5° aus symmetrischem Tribrombenzol entsteht, und symmetrisches Phloroglucin aus ihm erhalten wird, so ist damit die relative Stellung seiner Seitenketten bewiesen.

Wie schon erwähnt, ist die Ausbeute an Dibromphenol eine sehr befriedigende; leider ist dies nicht der Fall bei dem, sei es durch Destillation mit Wasserdampf, sei es durch Behandeln mit Kali von demselben getrennten Körper.

B.

B wurde in einer Menge erhalten, die 10% des angewandten Tribrombenzols nie erreichte. Es wurde durch Pressen von einer öligen Substanz befreit. Der Presskuchen war gelblich, wenn *B* von *A* durch Natronlauge, schneeweiss, wenn es durch Wasserdampf davon getrennt worden war. Die Substanz wurde aus Äther, Alkohol, Ätheralkohol und Methylalkohol umkrystallisirt, von welchen Lösungsmitteln sie in bedeutender Menge auf-

genommen wird. Die so gewonnenen Krystalle sind vollkommen gleichartig aussehende, allseitig prächtig ausgebildete, scheinbar rhombische Tafeln. Verschiedene Krystallisationen aber zeigten bei gleichem Habitus sehr differirende Schmelzpunkte. (32—35°, 34—37°, 38—42°.) Analysen dieses schönen vollkommen unzersetzt destillirbaren Körpers gaben wechselnde Resultate.

Die Dampfdichte wurde als um 240 liegend bestimmt (H=1). Ich vermuthete daher, dass ich es mit einem Gemenge zu thun haben müsse, und zwar von Dibromanisol und Monobromresorcindimethyläther. Ersterem entspricht das Moleculargewicht von 266, letzterem von 217.

Endlich gelang es mir nach sehr häufigem erfolglosem Umkrystallisiren eine geringe Menge von anders aussehenden schönen nadelförmigen Prismen zu erhalten, und zog mit ihrer Hilfe aus der Lösung der plattenförmigen Krystalle in Methylalkohol eine genügende Menge homogener Prismen, um dieselben für sich umkrystallisiren zu können. Die so gewonnenen, prächtigen Krystalle wurden verwendet, um durch Analyse und Dampfdichte über die Natur derselben ins Klare zu kommen.

Analysen.

I. 0·2248 Grm. Substanz gaben 0·2647 Grm. Kohlensäure und 0·0490 Grm. Wasser.

II. 0·2209 Grm. Substanz gaben 0·3028 Grm. Bromsilber und 0·0031 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für Dibromanisol.
	I.	II.	
C	32·11	—	31·58
H	2·42	—	2·26
Br	—	59·37	60·15

Dass die Analysen der Substanz nicht vollkommen auf Dibromanisol stimmten, ist durch die Schwierigkeit ihrer Trennung von dem zweiten Körper leicht zu erklären.

Letzterer zeigte nämlich einen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoff-, dagegen einen kleineren Bromgehalt. Die Dampfdichtebestimmung beseitigt jedoch jeden Zweifel an der oben aufgestellten Formel.

Dampfdichtenbestimmung nach V. Mayer.

Substanz = 0·0849 Grm. t = 14° B = 751·5 Mm. V = 7·85 Ccm.

	Gefunden	Berechnet	
Dampfdichte	261.	266.	(H = 1.)

Der Schmelzpunkt des Dibromanisol liegt bei 37—38°, bei dem Umstande aber, dass dasselbe jedenfalls eine geringe Menge des mit ihm zusammen krystallisirenden Körpers noch enthielt, dürfte die Annahme, dass das vollkommen reine Dibromanisol etwas höher schmelze, gerechtfertigt sein.

Ich konnte von diesem Körper nur eine sehr geringe, nur für die nothwendigsten Bestimmungen genügende Menge isoliren; nachdem im Ganzen bloss 0·6 Grm. erhalten worden waren, gelang es mir nicht, aus den Mutterlaugen auch nur einen einzigen nadelförmigen Krystall zu bekommen. Trotzdem aber änderten die prachtvollen Rhomben von ausgezeichneter Spaltbarkeit, die ich nun ausschliesslich erhielt, noch immer ihre Zusammensetzung, und zwar in der Weise, dass der Bromgehalt langsam fiel, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt hingegen allmählig stieg.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
Br	58·5	54·8	51·6
C	—	34·7	35·7
H	—	2·9	3·3

Alles deutete auf ein Gemisch von Dibromanisol mit einem zweiten bromfreien Körper, oder einem von geringerem Bromgehalt; über diesen zweiten Körper, der ja keine Hydroxylgruppe enthalten kann, bleibt kaum eine andere Annahme, als dass er Monobromresorcinäther oder Phloroglucintrimethyläther sei, es ist mir jedoch nicht gelungen, daraus eine reine analysirbare Substanz zu isoliren.

Ich muss nun noch eines Versuchs erwähnen, durch den ich über das in den rhombisch geformten Krystallen vorliegende Gemisch ins Klare zu kommen hoffte. Die Reaction von Natriummethylat auf Tribrombenzol wurde nämlich in etwas veränderter

Weise durchgeführt. Den zur Darstellung von Natriummethylat nöthigen Methylalkohol entwässerte ich völlig dadurch, dass ich ihn vorher mehrfach über Natrium destillirte, in der Meinung, dadurch die Bildung des Dibromphenols einzuschränken, dagegen aber mehr an methoxylirten Producten zu gewinnen.

Ausserdem erhitzte ich auf höhere Temperatur (150°), weil ich hoffte, dadurch den Austausch eines zweiten Bromatoms zu befördern. Allerdings konnte ich, um Harzbildung zu vermeiden, diese Temperatur nur kürzere Zeit (14 St. lang) einhalten.

Die Trennung der Producte wurde in der schon erwähnten Weise mittelst Wasserdampfes bewirkt; leider aber war auch diesmal das Dibromphenol Hauptproduct.

Der Körper der aus alkalischer Lösung durch Wasserdampf übergerissen wurde, krystallisirte nunmehr aus Methylalkohol in prächtigen, sechsseitigen, dem Ansehen nach von den früher beschriebenen völlig verschiedenen Platten von ausgezeichneter Spaltbarkeit. Dieselben zeigten einen höheren Schmelzpunkt (von 55—59°). Leider aber erhielt ich zu wenig, um sie für die Analyse reinigen zu können, und da mein Vorrath an Tribrombenzol zu Ende war, musste ich die Versuche abbrechen.

Späterhin werde ich über diese Körper weitere Versuche anstellen, und ebenso hoffe ich in nicht allzu ferner Zeit über das Verhalten anderer Brombenzole beim Erhitzen mit Natriummethylat berichten zu können.

Über trocknende Ölsäuren.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von **K. Hazura.**

(Aus dem chem. Laboratorium der k. k. techn. Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1886.)

Herr Karl Peters kündigt in seiner der kais. Akademie am 14. Juli d. J. vorgelegten Arbeit „Über Leinölsäure" an, dass er auch das Verhalten derselben gegen Kaliumpermanganat studiren will. Herrn Karl Peters scheint entgangen zu sein, dass A. Bauer und ich uns schon vor ihm mit demselben Gegenstande, nämlich mit der Untersuchung der trocknenden Ölsäuren zu beschäftigen begonnen, und auch über die bei der Hanfölsäure gewonnenen Resultate in der Sitzung vom 13. Mai d. J. der kais. Akademie berichtet haben. [1] A. Bauer und ich gingen von der Hanfölsäure, die wir damals mit der Leinölsäure für identisch hielten, deshalb aus, weil wir uns leicht eine grössere Menge der Hanfölsäure verschaffen konnten, und weil weder von Mulder, noch von jenen, die sich nach ihm mit der Chemie der trocknenden Öle beschäftigt haben, dieser Körper zum Gegenstande eines speciellen Studiums gewählt wurde. Gleichzeitig wurden aber auch Versuche mit der Leinölsäure angestellt, deren Fortführung durch den Beginn der Ferien unterbrochen wurde.

Herr Regierungsrath Prof. Dr. A. Bauer, welcher gegenwärtig mit Amtsgeschäften zu sehr überhäuft ist, um sich an diesen Untersuchungen betheiligen zu können, hat mir deren Fortsetzung übertragen und ich erlaube mir, um mir dieses Arbeitsgebiet für die nächste Zeit zu reserviren, mitzutheilen,

---

[1] Untersuchungen über die Hanfölsäure. Monatshefte für Chemie VII, V, pag. 216.

dass ich durch Oxydation der Leinölsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, nachdem von A. Bauer und mir bei der Hanfölsäure angewendeten Verfahren eine gut charakterisirte neue Säure erhalten habe, welche ich Linusinsäure nennen will.

Dieselbe bildet seidenglänzende, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, welche bei 188° C. schmelzen. Aus den bei der Analyse gefundenen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{18}H_{36}O_7$, deren Richtigkeit ich durch Untersuchung der Salze und Substitutionsproducte zu controliren im Begriffe bin.

Ich habe mich ferner bemüht, durch weitere Versuche nähere Einsicht über die Formel und Constitution der Hanfölsäure zu erlangen. Es ist mir auch gelungen, zwei feste Bromproducte aus derselben zu erhalten. Das eine, die Tetrabromhanfölsäure ist krystallisirt und schmilzt bei 114—115° C., das zweite, die Hexabromhanfölsäure ist amorph und schmilzt bei 177° C.

Die Analyse dieser Bromproducte lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass auch die Formel der Hanfölsäure, welche gegenwärtig zu $C_{16}H_{28}O_2$ angenommen wird, in $C_{18}H_{32}O_2$ wird abgeändert werden müssen. Letztere Formel hat auch Karl Peters für die Leinölsäure als die richtige nachgewiesen.

Über die volumetrische Bestimmung des Mangans.

Von **Rud. Schöffel** und **Ed. Donath.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Bergakademie in Leoben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1886.)

Der Bestimmung des Mangans, einer der häufigsten analytischen Aufgaben der Technik, ist schon seit längerer Zeit besondere Aufmerksamkeit gewidmet gewesen.

Unter den volumetrischen, zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden sind insbesondere diejenigen, welche auf der Wechselwirkung zwischen einem Manganoxydulsalz und Permanganat beruhen, namentlich in letzterer Zeit studirt und angewendet worden.

Guyard[1] wendete diese Reaction zuerst zur Titrirung des Mangans an; seine Angaben wurden später durch Habich[2] im Fresenius'schen Laboratorium bestätigt, und viel später haben Morawski und Stingl[3] auf dieselbe Reaction unter Beiziehung eines Baryumsalzes eine volumetrische Methode basirt. Am gründlichsten ist einige Jahre nachher von Volhard[4] die Bestimmung des Mangans mit Permanganat studirt worden. Volhard wies bekanntlich nach, dass alle früheren Modificationen dieser Mangantitrirung unrichtige Resultate ergaben, indem das dabei gebildete Mangansuperoxyd infolge seines stark saueren Charakters stets bestimmte Mengen von Manganoxydul in Form einer salzartigen Verbindung herausfällt, die sich infolge ihrer Unlöslichkeit der weiteren oxydirenden Einwirkung des Permanganates entziehen. Er zeigte ferner, dass nur bei

---

[1] Guyard, Bulletin de la soc. chim. de Paris (2) 1·88.

[2] Habich, Zeitschrift für analyt. Chem. 3·479.

[3] Morawski und Stingl, Journ. f. pract. Chem. (2) 18·96.

[4] Volhard, Ann. d. Chem. 198, Bd. 318.

Gegenwart gewisser Basen, namentlich des von ihm hiezu verwendeten Zinkoxydes sämmtliches Mangan als Mangansuperoxyd gefällt wird, entsprechend der Gleichung:

$$3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2.$$

Obzwar Volhard's Methode zur Zeit ihrer Veröffentlichung die genaueste der volumetrischen Bestimmungen war, so hat sie doch anfangs keine wesentliche Verbreitung in hüttenmännischen Laboratorien gefunden, und zwar theilweise desshalb, weil das von Volhard zur Auflösung der auf Mangan zu untersuchenden Substanzen, Roheisen, Stahl u. s. w. angegebene Verfahren ein etwas umständliches war. Später haben die Verfasser selbst[1] sowie Sarnström[2] ein auf Titration in alkalischer Lösung mit Chamäleon bezügliches Verfahren veröffentlicht. Da jedoch nach der von uns beschriebenen Methode bei hohen Mangangehalten etwas abweichende Resultate erhalten wurden, so haben wir schon vor $2^1/_2$ Jahren die Volhard'sche Titrirung abermals einer genauen Prüfung unterworfen. Zu diesem Zwecke haben wir untersucht, ob der aus dem Wirkungswerthe des Chamäleons gegen eine der zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Titersubstanzen durch Rechnung abgeleitete Titer gegen Mangan sich in völliger Übereinstimmung befindet mit dem empirisch mit einer Manganlösung von bekanntem Gehalt ermittelten, d. h. ob der theoretische Titer einer Chamäleonlösung identisch sei mit dem nach Volhard's Verfahren empirisch Gefundenen. Es ergab sich nun, dass dies nicht der Fall ist. Zur Titerstellung des Chamäleons verwendeten wir anfangs Clavierdraht, das bekannte Eisendoppelsalz und reinste, krystallisirte Oxalsäure. Bezüglich des Eisendoppelsalzes erhebt Volhard Bedenken gegen dessen Anwendung; dieselben sind vielleicht begründet, wenn es sich um das nach Mohr's Vorschrift erhaltene Salz handelt. Schlägt man aber zu seiner Darstellung das in Fresenius' Quant. Analyse 5. Auflage, 112, angegebene Verfahren ein, so erhält man bei einiger Sorgfalt ein vorzügliches, fast aus einzelnen

---

[1] Schöffel und Donath, Österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1883.

[2] Sarnström Jern. Cont. Ann. 1881, 7. Heft.

kleinen Krystallen bestehendes und zugleich haltbares Präparat.[1] Die Titerstellung mit Clavierdraht hat insoferne allerdings einen unbeträchtlichen Fehler, als man die Menge des in der abgewogenen Titersubstanz vorhandenen Nichteisens, die in Abzug gebracht werden muss, nicht genau kennt. Die Titerstellung mit Oxalsäure ist schon seit langem als gute bekannt, und in letzter Zeit wieder mehrfach empfohlen worden. Die Titerstellungen mit Oxalsäure, Clavierdraht und unserem Eisendoppelsalz ergaben folgende Resultate, sämmtlich auf Eisen bezogen.

1 CC. der Chamäleonlösung

mit Oxalsäure gestellt	= 0·005040	Fe.
„ „ „	= 0·005020	„
„ Clavierdraht gestellt	= 0·005018	„
„ „ „	= 0·005014	„
„ Eisendoppelsalz gestellt	= 0·005046	„
„ „ „	= 0·005040	„

Wie man sieht, zeigten die Resultate so befriedigende Übereinstimmung, dass wir von einer Titerstellung mit anderen Substanzen ganz absehen durften.

Aus diesem aus Eisendoppelsalz abgeleiteten Wirkungswerth des Chamäleons leitet sich nach den zwei Zersetzungsgleichungen

$$10\,FeO + Mn_2O_7 = 5\,Fe_2O_3 + 2\,MnO$$
$$3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2$$

der Titer des Chamäleons gegen Mangan durch Multiplication mit dem Factor

$$\frac{3\,Mn}{10\,Fe} = 0{\cdot}2946 \text{ ab.}$$

Eine der später von uns benützten Chamäleonlösungen ergab bei drei übereinstimmenden Versuchen mit Eisendoppelsalz den Eisentiter 0·005082, somit war der theoretische (berechnete) Mangantiter = 0·001497.

---

[1] Wir haben uns vor 2½ Jahren auf diese Weise ein Eisendoppelsalz dargestellt, das bei der Analyse genau die der Formel entsprechende Zusammensetzung zeigte, und noch bis heute sich völlig unverändert erhalten hat.

Mit dieser Chamäleonlösung nun wurde der Mangangehalt einer Mangansulfatlösung genau in der von Volhard beschriebenen Weise ermittelt. Der Mangangehalt dieser Lösung, welche aus zweifach umkrystallisirtem käuflichem Mangansulfat bereitet war, wurde andererseits zu wiederholten Malen durch Fällung mit Schwefelammonium als Schwefelmangan in bekannter Weise bestimmt. Es ergab sich der empirische Titer der Chamäleonlösung nach Volhard's Verfahren zu 0·0015560; 0·001540, welcher vom theoretisch berechneten Titer der Chamäleonlösung 0·001497, wie man sieht, nicht unerheblich abweicht. Da jedoch möglicherweise ob der Reinheit der angewendeten Mangansulfatlösung Bedenken obwalten konnten, so haben wir uns zunächst eine zuverlässig völlig reine Manganlösung sorgfältig auf folgende Weise bereitet:

Eine concentrirte Chamäleonlösung wurde mit Salzsäure zur völligen Trockne eingedampft, die Lösung des Abdampfrückstandes mit Salmiak und Schwefelammonium bei Kochhitze gefällt, das abgesetzte MnS abfiltrirt und bis zum völligen Verschwinden jeder Cl-Reaction ausgewaschen, sodann in verdünnter, heisser Schwefelsäure gelöst, und vom gelösten Schwefel abfiltrirt. Die Lösung wurde sodann mit Ammoniumcarbonat gefällt, das Mangancarbonat abermals abfiltrirt, ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung anhaltend gekocht, wobei sich etwas durch Oxydation entstandenes Manganhydroxyd ausschied, und von letzterem abfiltrirt. Die erhaltene Lösung wurde auf ein grösseres Volum verdünnt, und in derselben der Mangangehalt nach folgenden Methoden bestimmt.

a) Durch Eindampfen eines bestimmten Volums und entsprechendes Erhitzen des Rückstandes als Mangansulfat.

b) Überführung des auf diese Weise erhaltenen Mangansulfates in Manganoxyduloxyd durch wiederholtes Befeuchten desselben mit Ammoncarbonat und nachheriges Glühen.

c) In bekannter Weise mit Schwefelammonnium als Schwefelmangan.

Die Bestimmung als Mangansulfat durch direktes, wenn auch noch so vorsichtiges Erhitzen des Abdampfrückstandes ergab keine ganz befriedigenden, völlig übereinstimmenden

Resultate, entsprechend den diesbezüglichen Angaben H. Roses,[1] und dürfte desshalb, wie Volhard angibt, nur bei Anwendung seines Gasofens ausführbar sein.

Die nach der zweiten Methode erhaltenen Resultate zeigten befriedigende Übereinstimmung; dieselbe erwies sich jedoch als zeitraubender als das schliesslich eingeschlagene bekannte Verfahren, Fällung in der Kochhitze mit Schwefelammonium, Filtration des nach längerer Zeit völlig abgesetzten Niederschlages und schliesslich anhaltendes Glühen desselben im Wasserstoffstrom bei hoher Temperatur. Mittelst dieser nun zuverlässig völlig reinen Manganlösung wurde der Titer obengenannter Chamäleonlösung, der durch Stellung mit Eisendoppelsalz sich als 0·001497 ergab, ebenfalls empirisch nach Volhard bestimmt und hiebei zu 0·001551 und 0·001540 gefunden. Daraus ist nun zweifellos ersichtlich, dass beim Volhard'schen Verfahren ebenfalls nicht sämmtliches Mangan als Mangansuperoxyd herausgefällt wird, sondern doch noch, wenn auch weit geringere Mengen Manganoxydul in den Mangansuperoxydniederschlag eingehen, da das Manganoxydul jedenfalls als stärkere Basis als Zinkoxyd anzusehen ist.[2]

Es lag nun die Idee nahe, das Volhard'sche Verfahren in der Weise zu modificiren, dass man, statt wie bisher zu der Manganlösung Permanganat in kleinen Quantitäten bis zur eintretenden Rosafärbung einfliessen zu lassen, wobei das MnO-Salz im Überschuss ist, umgekehrt die Manganoxydullösung zu einer

---

[1] Rose, Analyt. Chemie, 6. Auflage, 2. Bd. 76.

[2] Die Neigung des Manganoxyduls mit Mangansuperoxyd eine salzartige Verbindung von der Zusammensetzung $MnO, 5MnO_2$ zu bilden, ist zwar schon lange gekannt, wird aber namentlich durch folgende, von dem Assistenten des hiesigen Laboratoriums, H. R. Jeller, unter anderm gefundene Thatsache illustrirt. Fällt man eine ammoniakalisch gemachte Manganlösung mit Wasserstoffsuperoxyd und glüht den erhaltenen und ausgewaschenen Niederschlag bloss mittelst eines einfachen Bunsenbrenners, so behält er nahezu constant die obige Zusammensetzung $MnO, 5\ MnO_2$; es scheint auch der Zusatz einer grösseren Menge eines gelösten Zinksalzes bei vorliegender Manganbestimmung desshalb nothwendig zu sein, damit das Zinkoxyd gewissermassen durch Massenwirkung die grössere Neigung des Manganoxyduls zur Bildung dieser salzartigen Verbindung überwinde.

überschüssigen heissen Chamäleonlösung zufügt, behufs Überführung des hiebei mitgefällten Manganoxyduls in MnO_2 die Flüssigkeit noch kurze Zeit im Kochen erhält und den Chamäleonüberschuss durch ein geeignetes Reactiv zurückmisst.

Von derselben Idee ging jedenfalls auch Meineke[1] aus, welcher einige Zeit, nachdem wir diese Versuche aufgenommen hatten, ein später noch zu besprechendes Verfahren der Manganbestimmung beschrieb, welches im Wesentlichen ebenfalls darin besteht, die Manganlösung, welche nach Volhard durch Zinkoxyd von Eisenoxyd geschieden war, in eine überschüssige Chamäleonlösung einfliessen zu lassen, und den Überschuss nach dem Abfiltriren des Niederschlages durch Asbest mit salzsaurer Antimonchlorürlösung zurückzumessen. Wir wollten von vornhinein jedoch dieses immerhin unangenehme und wieder Zeit erforderliche Abfiltriren durch Asbest umgehen und die Zurückmessung des Chamäleonüberschusses in der Flüssigkeit selbst, also in nahezu neutraler Lösung erfolgen lassen. Wir wendeten zum Zurücktitriren des Chamäleons in neutraler Lösung eine Reihe von Substanzen, darunter anfangs vorzugsweise unterschwefligsaures Natron an, bis wir zu einer Substanz gelangten, welche allen billigen Anforderungen der leichten Herstellbarkeit und Haltbarkeit entspricht, als welche sich zum Schluss die arsenige Säure erwies.

Lässt man in neutrale, heisse Chamäleonlösung, der man ein entsprechendes Quantum gelöstes Zinksulfat und etwas Zinkoxyd zusetzt, arsenige Säure einfliessen, so wird die Chamäleonlösung rasch entfärbt und der Process verläuft, wie eine grosse Reihe von Versuchen gezeigt hat, nach der Gleichung

$$3\,As_2O_3 + 2\,Mn_2O_7 = 3\,As_2O_5 + 4\,MnO_2$$[2]

---

[1] Meineke, Repert. f. analyt. Chem. 3, 337, sowie Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chem. 1885, 430.

[2] Es sei hiebei bemerkt, dass die Oxydation der arsenigen Säure durch Chamäleon in saurer Lösung ganz ungleichmässig erfolgt, wie schon Kessler (Poggendorff's Ann. 118, 17) beobachtet hat; aber auch in alkalischer Lösung geht sie nicht so glatt und gleichmässig vor sich, als unter den oben angegebenen Verhältnissen, nämlich bei Gegenwart eines gelösten Zinksalzes und in völlig neutraler Lösung, die in diesem Falle durch den Zusatz etwas aufgeschlämmten Zinkoxydes bewirkt wird.

Thatsächlich haben wir nicht völlig genau die entsprechenden, aus dem Eisentiter der Chamäleonlösung berechneten Mengen arseniger Säure zur Entfärbung benöthigt, sondern stets ganz unerhebliche Mengen mehr; dies rührt zweifellos davon her, dass die angewendete arsenige Säure, trotzdem wir dieselbe vor der Anwendung umsublimirt und anhaltend getrocknet hatten, nicht völlig rein war. Es ist dies jedoch für die Anwendung der arsenigen Säure zum Zurücktitriren des Chamäleonüberschusses von keinem Belang, da es sich jedenfalls empfiehlt, den Wirkungswerth der Arsenigsäurelösung gegen Chamäleon nicht aus ihrem Gehalt an arseniger Säure, sondern versuchsmässig festzustellen, wobei stets völlig übereinstimmende Resultate erzielt werden. Die Titerstellung der arsenigen Säure erfolgt in folgender Weise: In einem geräumigen Kolben bringt man ungefähr 300 CC. Wasser zum Kochen, setzt sodann 30—50 CC. einer gesättigten, eigens präparirten Zinksulfatlösung, weiters etwas aufgeschlämmtes Zinkoxyd und schliesslich mittelst einer Vollpipette ein bestimmtes Volum der Chamäleonlösung dazu, und lässt nun aus einer Bürette zuletzt tropfenweise die Lösung der arsenigen Säure in die heisse Flüssigkeit so lange einfliessen, bis die über dem sich sehr rasch absetzenden Niederschlag stehende Flüssigkeit sich als vollkommen farblos erweist. Die Arsenigsäurelösung erzielt man einfach durch Auflösen von umsublimirter, käuflicher arseniger Säure in destillirtem Wasser unter Erwärmen, zweckmässig nimmt man hierbei 1·5—1·8 Grm. arseniger Säure für 1 Liter Wasser, in welchem Falle 1 CC. dieser Lösung ca. 0·53—0·63 CC. Chamäleonlösung von dem Eisentiter 0·00500 entspricht. Bezüglich der Darstellung des zu allen diesen Operationen nothwendigen aufgeschlämmten Zinkoxyds und der Zinksulfatlösung muss Folgendes bemerkt werden.

Volhard und Diejenigen, welche seine Methode angewendet haben, schreiben einfach zur Darstellung des Zinkoxyds vor, es in der Muffel zur völligen Verbrennung der organischen Substanzen zu glühen. Das auf diese Weise von uns präparirte Zinkoxyd erwies sich jedoch für Mangantitrirungen nach unserem Verfahren nicht brauchbar, da es im Wasser aufgeschlämmt in der Kochhitze noch immer Chamäleonlösung reducirte. Es ist daher nothwendig, das ausgeglühte Zinkoxyd noch immer mit einem gewissen

Überschuss von Chamäleonlösung anhaltend durch $^1/_2{}^h$ zu kochen, und sodann durch Decantation mit destillirtem Wasser vollends auszuwaschen. Auf diese Weise wird allerdings dem Zinkoxyd etwas Mangansuperoxyd beigemischt, welches aber für die Verwendung desselben ohne Nachtheil ist. Trägt man solches Zinkoxyd, wie es bei Titrirungen der Fall sein könnte, in sehr verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, so erfolgt nicht die geringste Lösung des vorhandenen Mangansuperoxydes, wie wir uns durch Versuche überzeugt haben. Stärker saure Lösungen müssen allerdings vor dem Zusatze von Zinkoxyd mit Natriumcarbonat[1] neutralisirt werden. Ebenso genügt es nicht, da das käufliche Zinksulfat neben Eisen immer noch etwas Mangan enthält, die zu verwendende Zinksulfatlösung einfach durch Kochen mit Chamäleonlösung zu oxydiren. Man muss zur Darstellung einer brauchbaren Zinksulfatlösung dieselbe mit etwas ZnO versetzen, bis zur bleibenden kaum merklichen Rosafärbung, mit Chamäleon kochen und nach der später von selbst erfolgten Zersetzung des kleinen Chamäleonüberschusses die Flüssigkeit klar abgiessen.[2] Wir haben nun zunächst zur Untersuchung unseres Verfahrens ebenfalls den empirischen Titer der fraglichen Chamäleonlösung gegen die, wie oben berichtet, bereitete reine Manganlösung bestimmt.

In einem geräumigen Kolben wurden 200—300 CC. Wassers mit 30 CC. gesättigter Zinksulfatlösung zum Kochen gebracht, sodann etwas aufgeschlämmtes Zinkoxyd und aus einer Vollpipette ein bestimmtes Volum der Chamäleonlösung zugefügt, und zu dieser heissen Flüssigkeit die besagte Manganlösung langsam einfliessen gelassen. Die Menge der Chamäleonlösung war so gewählt, dass nach dem Zusatz der Manganlösung die Flüssigkeit noch stark roth gefärbt war. Dieselbe wurde nun wieder bis

---

[1] Die hiezu zu verwendende Lösung muss ebenfalls mit Chamäleon bis zur bleibenden ganz schwachen Rosafärbung gekocht und nach der bald erfolgten Zersetzung des kleinen Chamäleonüberschusses durch Asbest filtrirt werden.

[2] Wendet man zur Darstellung der für die Mangantitrirungen nöthigen Zinklösung eine bei gewöhnlicher Temperatur nahezu gesättigte Lösung des käuflichen Zinkvitriols an, so enthalten 30 CC. derselben gewiss mindestens 25 Grm. Zinksulfat gelöst.

zum Kochen erhitzt und sofort mit der Lösung der arsenigen Säure bis zum völligen Verschwinden der Rosafärbung zurücktitrirt. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

1 CC. Chamäleonlösung = 0·001509 Mangan.
= 0·001501 „
= 0·001503 „
= 0·001504 „
= 0·001505 „

Wie man sieht, stimmt der empirisch gefundene Mangantiter der Chamäleonlösung mit dem theoretischen nahezu überein, zeigt sich jedoch noch immer um ein Unbeträchtliches grösser.

Bei den weiteren, entsprechend modificirten Versuchen ergab sich, dass man die völlige Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und empirischen Chamäleontiter erreicht, wenn man den anfänglichen Zusatz von überschüssigem Zinkoxyd weglässt und erst unmittelbar vor dem Zurücktitriren des Chamäleonüberschusses mit arseniger Säure etwas Zinkoxyd hinzufügt.

Es lässt sich dies wohl darauf zurückführen, dass in völlig neutraler Lösung, wie dies bei anfänglichem Zusatz von überschüssigem Zinkoxyd der Fall ist, die Neigung des Manganoxyduls mit dem Mangansuperoxyd mitzufallen eine grössere ist, als in einer, wenn auch schwach sauren Lösung. In Übereinstimmung damit stehen die diesbezüglichen Erfahrungen Meineke's, welcher ebenfalls fand, dass ein grosser Überschuss von (aufgeschlämmtem) Zinkoxyd die Resultate beeinflussen, nicht aber oder nur unbedeutend das Vorhandensein gefällten Eisenoxydes.

Die Resultate der in letzterer Weise vorgenommenen Titerstellungen waren folgende:

1 CC. Chamäleonlösung = 0·0014982 Mangan.
= 0·0014976 „
= 0·0014984 „
= 0·0014978 „

demnach mit dem theoretischen Titer völlig übereinstimmend. Als wir jedoch unter diesen Bedingungen und bei gleichzeitigem Zusatz verschiedener Mengen von Eisenchloridlösung (um unter gleichen Umständen wie in der Praxis zu arbeiten) eine weitere Reihe von Titerbestimmungen vornahmen, beobachteten wir, dass

die Trennung des eisenoxydhaltigen Niederschlages von der Flüssigkeit nicht so rasch erfolgt, und infolge dessen die Zurücktitrirung des Chamäleonüberschusses mit arseniger Säure nicht so schnell auszuführen war, wie bei anfänglichem Zusatz von etwas überschüssigem Zinkoxyd. Infolge dessen ist für die praktische Ausführung der Manganbestimmung ersteres Verfahren zu empfehlen, und dabei der auf gleiche Weise empirisch gefundene Chamäleontiter in Rechnung zu bringen.

Wir haben nun weiters einige kleine Modificationen in dem Volhard'schen Verfahren angebracht. Die vom Verfasser vorgeschlagene Lösung der Probesubstanzen, die, wie schon Eingangs gesagt, mit dazu beitrug, dass sich die Volhard'sche Methode in der Praxis weniger, als man annehmen durfte, eingebürgert hat, haben wir ebenso wie andere aufgegeben. Volhard fällt schliesslich die eisenoxyd- und manganhaltende Lösung mit Zinkoxyd, füllt auf ein bestimmtes Volum und verwendet einen Theil der vom Niederschlage abfiltrirten, also eisenfreien Flüssigkeit zur Titrirung. Es ist jedoch zeitkürzender, wenn man von vornherein nur einen bestimmten Theil der Probelösung nimmt, mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd gerade bis zum Ausfallen des Eisenoxydes versetzt und sammt dem Eisenoxydniederschlag in die überschüssige Chamäleonlösung einfliessen lässt, wodurch die Resultate in keiner Weise beeinträchtigt werden.

Die Bestimmung des Mangans in den speciell vorkommenden Fällen wird nun auf die folgende Weise ausgeführt. Von Ferromangan, Spiegeleisen, Roheisen werden 1—2 Grm. in Form von Bohrspähnen im Kölbchen durch Kochen mit Salzsäure gelöst, nach dem Erkalten und entsprechenden Verdünnen durch Papier filtrirt, und dann nach Zusatz einer mehr wie ausreichenden Menge von Kaliumchlorat gekocht, bis zum völligen Verschwinden des Chlorgeruches. Die Lösung muss nun alles Eisen als Eisenoxyd enthalten, wovon man sich aber jedenfalls durch eine Tüpfelprobe mit Ferridcyankaliumlösung zu überzeugen hat, ist aber auch auf diese Weise sicher frei von allen kohlenstoffhältigen, Chamäleon reducirenden Substanzen.

Die Lösung wird nun auf ein bestimmtes Volum (in der Regel 200—300 CC.) gebracht, ein aliquoter Theil derselben abpipettirt, in einem Becherglas mit Natriumcarbonat bis zum Eintritt

der Farbenwandlung neutralisirt, und sodann mit einem kleinen Überschuss des aufgeschlämmten, präparirten Zinkoxydes versetzt. Inzwischen hat man in einem Kolben ein Volum von 200—300 CC. destillirten Wassers nebst circa 30 CC. der gesättigten Zinksulfatlösung zum Kochen gebracht und hierauf ein bestimmtes Volum Chamäleonlösung mittelst einer Vollpipette zugefügt. In diese nahezu kochend heisse Chamäleonlösung spült man nun den Inhalt des Becherglases hinein, bringt den Kolbeninhalt wieder zum Kochen und titrirt nun mittelst der Lösung der arsenigen Säure den Überschuss des Chamäleons zurück.

Zieht man nun die der verbrauchten Menge arsenigen Säure äquivalente Menge Chamäleon von dem anfangs hinzugefügten Volum Chamäleonlösung ab, so ergibt der Rest multiplicirt mit dem Titer die Anzahl Milligramme Mangan in dem angewendeten Theil der Lösung. Hiebei ist der empirisch unter gleichen Umständen festgestellte Titer der Chamäleonlösung in Rechnung zu bringen. Will man den aus dem Eisentiter gerechneten theoretischen Titer verwenden, so wird die Probelösung mit Natriumcarbonat neutralisirt, schliesslich mit Zinkoxyd das Eisenoxyd gerade herausgefällt, und die keinen nennenswerthen Zinkoxydüberschuss enthaltende Flüssigkeit in die heisse, mit Zinksulfat versetzte Chamäleonlösung hineingespült, zum Kochen gebracht, und nun nach Zusatz eines kleinen Quantums von Zinkoxyd mit arseniger Säure zurücktitrirt, wobei allerdings die Titration aus dem oben angeführten Grunde etwas mehr Zeit erfordert.

Die Abweichung der beiden Titer ist jedoch, wie vorher ersichtlich gewesen, so gering, dass man nur bei hochprocentigen Ferromanganen oder Manganerzen überhaupt Differenzen in den Resultaten wahrnimmt. Bei Manganerzen, welche in der Regel mehr als 40% Mangan enthalten, nimmt man eine Einwage von etwa $^1/_2$ Grm. Nachdem diese Erze gewöhnlich durch Salzsäure nicht vollständig zersetzt werden, so wird der Rückstand hiebei für sich mit kohlensauren Natronkali aufgeschlossen, die Lösung der Schmelze mit Salzsäure übersättigt, und nach vollständiger Auflösung des braunen Rückstandes mit der erst erhaltenen salzsauren Lösung vereinigt und wie vorher titrirt. Es unterliegt keinem Anstand, auch direct das abgewogene Erz aufzuschliessen.

Zum Schlusse seien noch einige Erfahrungen über das von Meineke vorgeschlagene Verfahren der Manganbestimmung mitgetheilt. Dasselbe zeichnet sich dadurch aus, dass alle Operationen bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen. Wir erhielten auch nach demselben völlige Übereinstimmung des theoretischen mit dem empirischen Chamäleontiter, soferne wir die Filtration der chamäleonhaltigen Flüssigkeiten, wie Meineke anfangs angegeben, über Asbest vornahmen. Bei Anwendung der jüngst von Meineke vorgeschlagenen Faltenfiltern ergaben sich für die technische Anwendung allerdings unwesentliche aber immerhin wahrnehmbare Abweichungen der Resultate. Das Filtriren der chamäleonhaltigen Flüssigkeit, Abmessen der Antimonchlorürlösung nebst dem entsprechenden Quantum Salzsäure, Hinzufügen des abfiltrirten Theils der Probelösung und Zurücktitrirung des Antimonchlorürüberschusses mit Chamäleon erfordern aber immerhin mehr Zeit, als das nach unserem Verfahren nothwendige unmittelbare Zurücktitriren des Chamäleonüberschusses mit arseniger Säure. Auch ist im letzten Falle das Ende der Zurücktitrirung, die völlige Entfärbung, da sie allmählig erfolgt, viel bequemer zu erkennen, als der momentane Eintritt der Färbung beim Titriren der stark salzsauren Antimonchlorürlösung.

Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron.

Von **M. Gläser.**

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1886.)

Die von Hönig und Zatzek gemachte Mittheilung (Monatshefte VII, 48), dass in neutraler Lösung und Kochhitze das unterschwefligsaure Natron durch Kaliumpermanganat nicht vollständig zu schwefelsaurem Natron oxydirt werde, hat mich veranlasst, die der Oxydation sich entziehenden Mengen des unterschwefligsauren Natrons quantitativ zu bestimmen.

1·2—1·5 Grm. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron wurden mit einem Überschusse von Permanganat (1 CC. der Permanganatlösung enthielt 0·007487 Grm. $K_2Mn_2O_8$) bei Kochhitze versetzt und durch 15 bis 20 Minuten im Kochen erhalten; im Filtrate vom braunen Niederschlage wurde der Überschuss des Chamäleons mit Alkohol zerstört, worauf wieder filtrirt und hierauf auf gewöhnliche Weise die Schwefelsäure gefällt wurde. Zu dem Filtrate vom schwefelsauren Baryt wurde Bromwasser zugesetzt und sodann auf circa 100 CC. eingeengt. Der nun erhaltene schwefelsaure Baryt wurde gewogen und hiebei gefunden, dass 1·98—2·69% des unterschwefligsauren Natrons nicht bis zu schwefelsaurem Natron oxydirt wurden.

Zu circa 1·5 Grm. krystallisirtem unterschwefligsauren Natron wurde nun ein Überschuss von Chamäleon — und zwar von derselben Concentration wie bei den vorhergehenden Versuchen — zugesetzt und am Rückflusskühler durch acht bis neun Stunden im Kochen erhalten, worauf die Bestimmung des unoxydirt gebliebenen Natriumthiosulfats so wie früher durch-

geführt wurde. Zwei in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben, dass sich 0·21% und 0·30% $Na_2S_2O_3.5H^2O$ der Oxydation entzogen hatten.

Weiters führte ich die Oxydation mit concentrirter Permanganatlösung (1 CC der Lösung enthielt 0·05996 Grm. $K_2Mn_2O_8$) aus. Ich liess in 90 CC. dieser Chamäleonlösung, welche vorher kochend heiss gemacht wurde, 10 CC. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (1 CC. = 0·30214 Grm. $Na_2S_2O_3.5H_2O$) einfliessen und erhielt hierauf noch durch etwa 15 Minuten im Kochen. In diesem Falle war die Oxydation eine vollständige, zu welchem Resultate schon seiner Zeit G. Brügelmann[1] gelangte.

Hierauf oxydirte ich schliesslich noch unterschwefligsaures Natron in mit kohlensaurem Kali alkalisch gemachter Lösung durch Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur und untersuchte in der oben angegebenen Weise, ob nicht auch hier nach Zusatz von Bromwasser schwefelsaurer Baryt nachzuweisen wäre. Drei derartige Versuche ergaben, dass geringe Mengen vom unterschwefligsauren Natron nicht bis zu schwefelsaurem Natron oxydirt wurden, wesshalb man auch hier die Oxydation keine vollständige nennen könnte.

Aus dem Angeführten ist zu ersehen, dass das Natriumthiosulfat durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung vollständig in Natriumsulfat übergeführt werden kann, was ja von vornherein plausibel war. Dass die Oxydation in alkalischer Lösung rascher und leichter von sich geht, wurde von mir nie bezweifelt oder in Abrede gestellt.

Es soll überhaupt hervorgehoben werden, dass ich nicht — wie Hönig und Zatzek zu meinen scheinen — das Hauptgewicht auf die vollständige Oxydation, als vielmehr auf die Entstehung der Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$ im Niederschlage lege. Auf v. Bemmelen sich berufend erklären Hönig und Zatzek, dass die durch die Einwirkung oxydirbarer Körper auf Kaliumpermanganat entstehenden Manganite sich durch Auswaschen mit Wasser zersetzen und citiren auch eine Stelle aus der Abhandlung Bem-

[1] Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. XXIII, 24.

REGISTER.

REGISTER.

Autoren-Register.

A.

Andreasch, Rudolf: Über die Chloressigsulfonsäure und einige andere halogensubstituirte Sulfonsäuren. 158.

B.

v. Bandrowski, Ernst: Über die Oxydation des Diphenylamins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. 375.

Bauer, A. und K. **Hazura:** Untersuchungen über die Hanfölsäure. 216.

Blau, Fritz: Versuche über die Einwirkung von Natriummethylat auf einige Brombenzole. 621.

Březina, A.: Krystallform der Platindoppelverbindung der Chinaldinsäure. 301.

— Krystallform des α (Py_α — Py_α) Oxydichinolyls. 314.

— Krystallform des Diacetyl-α-Dioxy- (Py_α — Py_α)-Dichinolyls. 322.

v. Brücke, Ernst: Über die Reaction, welche Guanin mit Salpetersäure und Kali gibt. 617.

Brunner, Ph. und Zd. H. **Skraup,** siehe Skraup und Brunner.

D.

Donath, Ed. und Rud. **Schöffel,** siehe Schöffel und Donath.

E.

Eder, Josef Maria: Photometrische Versuche über die sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen u. Notizen zur orthochromatischen Photografie. 1.

— Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum (II.). 331.

— Über einige geeignete praktische Methoden zur Photographie des Spectrums in seinen verschiedenen Bezirken mit sensibilisirten Bromsilberplatten. 429.

Erban, F. und M. v. **Schmidt,** siehe Schmidt und Erban.

Exner, S.: Physiologische Wirkungen des Koprinchlorids. 247.

F.

Fleissner, F. und E. **Lippmann**, siehe Lippmann und Fleissner.
Fossek, Wilhelm: Über Oxyphosphinsäuren. II. Abhandlung. 20.
v. **Foullon**, H.: Krystallform des Papaveraldinmethyljodids. 490.
— des Papaveraldinäthylbromids. 792.
— des Tetrahydropapaverinchlorhydrats. 498.
— des benzoësauren Papaverins. 508.
— des salicylsauren Papaverins. 510.
— des jodwasserstoffsauren Papaverindijodids. 511.
— des Papaverincadmiumchlorids. 513.
— des Papaverinzinkchlorids. 513. (Anmerkung.) 514.

G.

Gläser, M.: Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron. 651.
— und H. **Weidel**, siehe Weidel und Gläser.
Goldschmiedt, Guido: Über die Einwirkung von Natrium auf einige Bromsubstitutionsproducte des Benzols. 40.
— Untersuchungen über Papaverin. (IV.) 485.

H.

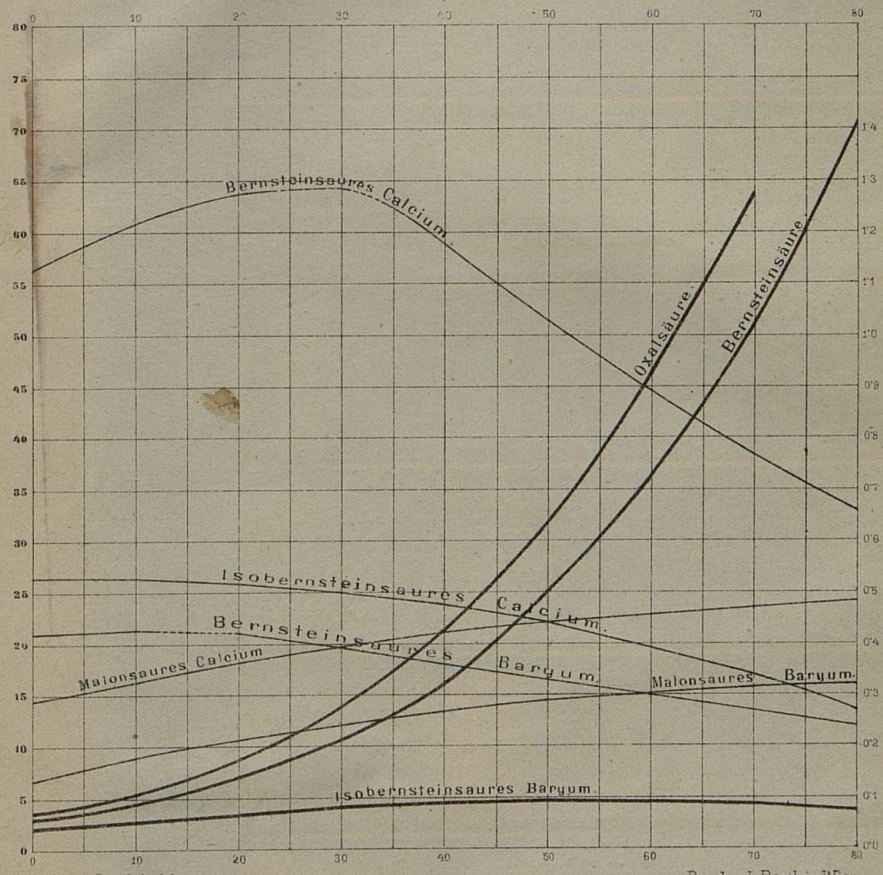
Habermann, J.: Über die Elektrolyse organischer Substanzen. (II.) 529.
Hazura, K.: Über trocknende Ölsäuren. 637.
— und A. **Bauer**, siehe Bauer und Hazura.
Hönig, M. und E. **Zatzek**: Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron. 48.
— und St. **Schubert**: Zur Kenntniss der Kohlehydrate. (I.) 455.
Horbaczewski, J. u. F. **Kaněra**: Über den Einfluss von Glycerin, Zucker, und Fett auf die Ausscheidung der Harnsäure beim Menschen. 105.

J.

Jahoda, Rudolf: Über einige neue Salze des Papaverins. 506.
v. **Jaksch**, R.: Toxische Wirkung der Chlorhydrate des Tetrahydropapaverins und Papaverins. 499.
Janovsky, J. V.: Über Nitroazokörper und Bromsubstitutionsproducte des Azobenzols. 124.
Jellinek, S.: Zur Kenntniss des Claus'schen Dichinolins. 351.

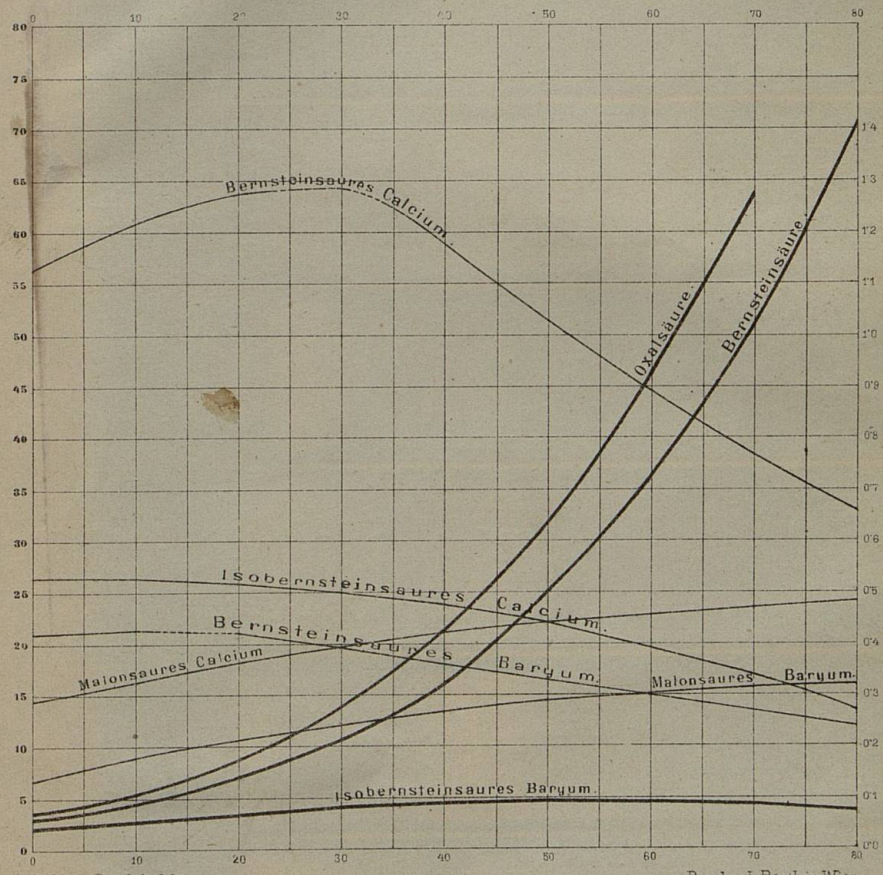
K.

Kachler, J.: Über Mannit im Cambialsaft der Fichte. 410.
Kaněra F. und J. **Horbaczewski**, s. Horbaczewski und Kaněra.



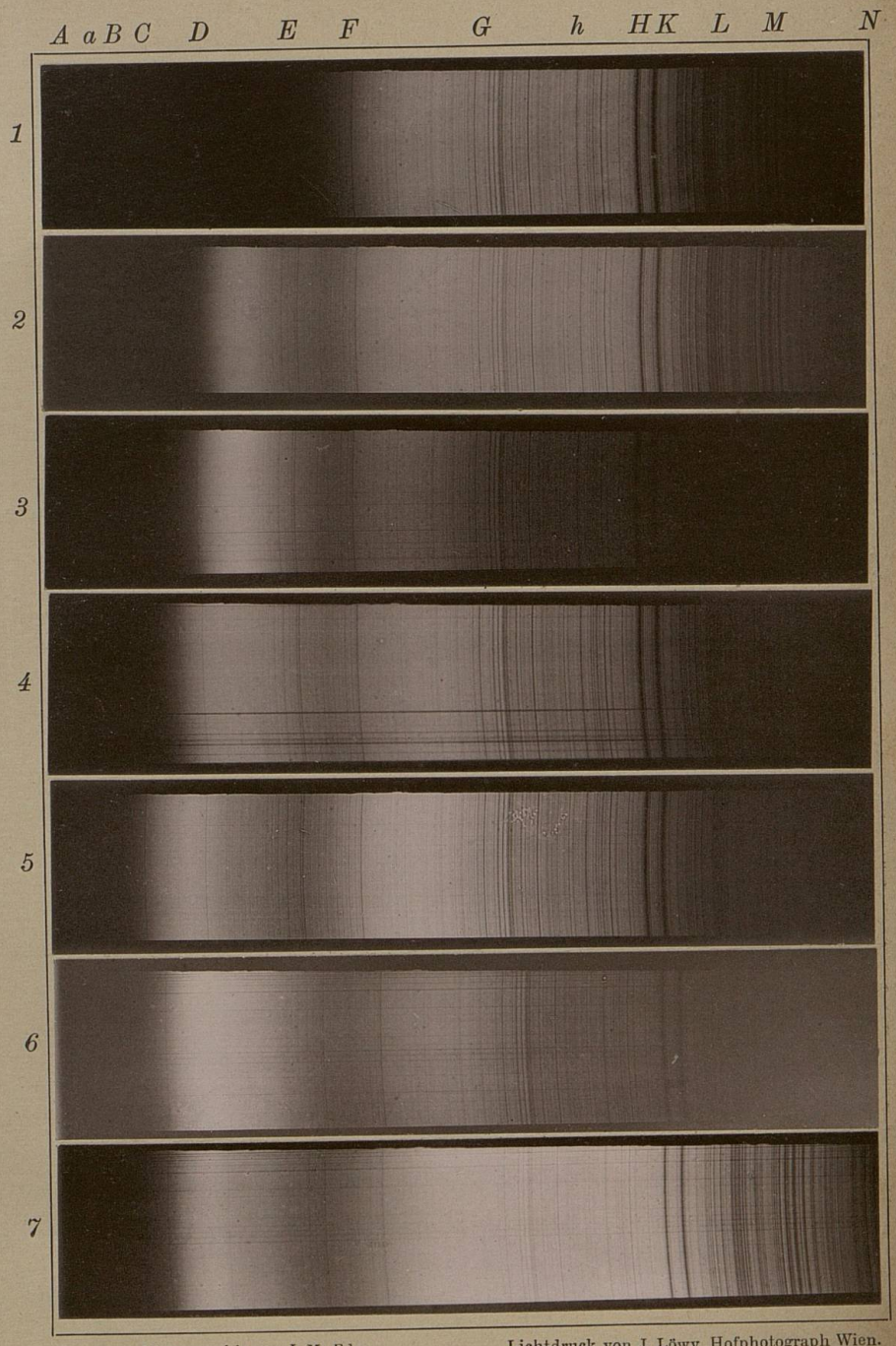
Lith. v. J. Barth in Wien. Druck v. J. Barth in Wien.

Auf der Tafel sind die Löslichkeitszahlen für das Isobernsteinsaure Baryum, Oxalsäure und Bernsteinsäure auf der linken, diejenigen für alle übrigen Salze auf der rechten Seite aufgetragen.

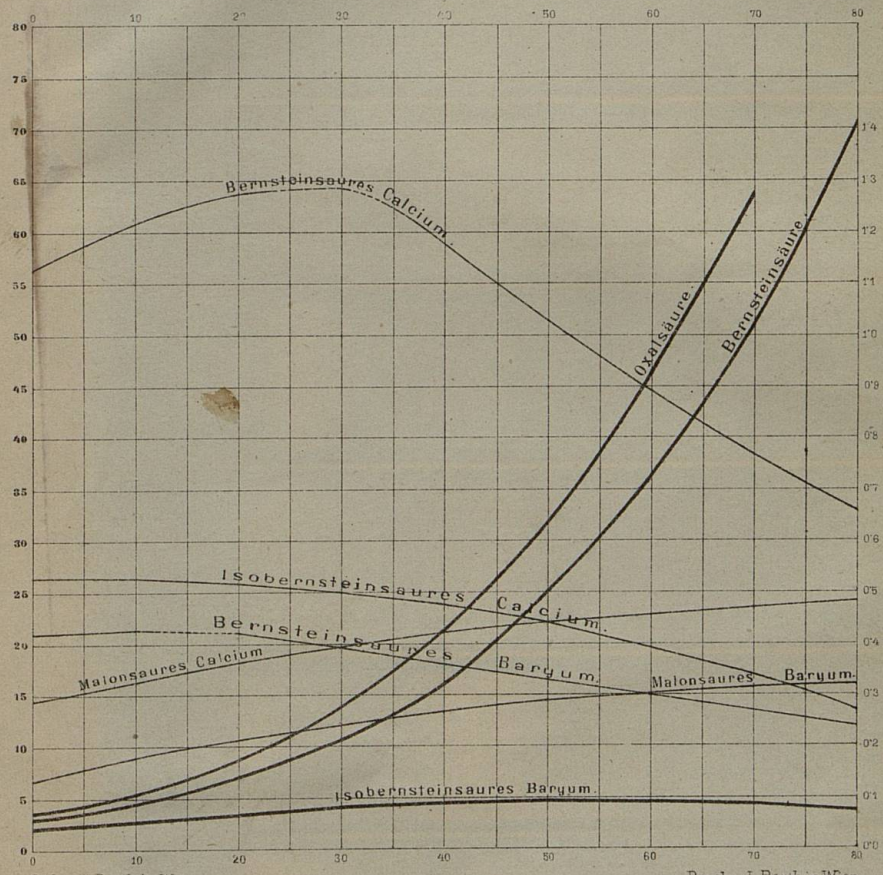


Lith. v. J. Barth in Wien. Druck v. J. Barth in Wien.

Auf der Tafel sind die Löslichkeitszahlen für das Isobernsteinsaure Baryum, Oxalsäure und Bernsteinsäure auf der linken, diejenigen für alle übrigen Salze auf der rechten Seite aufgetragen.



Spectrum-Photographie von J. M. Eder. Lichtdruck von J. Löwy, Hofphotograph Wien.



Lith. v. J. Barth in Wien. Druck v. J. Barth in Wien.

Auf der Tafel sind die Löslichkeitszahlen für das Isobernsteinsaure Baryum, Oxalsäure und Bernsteinsäure auf der linken, diejenigen für alle übrigen Salze auf der rechten Seite aufgetragen.